

Auswertung thermometrischer Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

SUSANNE BREMECKER

aus Quedlinburg

Marburg 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Auswertung thermometrischer Titrationen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

SUSANNE BREMECKER

aus Quedlinburg

Marburg 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 20. Okt. 1977

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Okt. 1977

Berichterstatter: Prof. Dr. S.Ebel

Mitherberichterstatter: Prof. Dr. H.Klamberg

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von Herrn
Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme und Herrn Prof. Dr. K. Hartke
geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebens-
mittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf An-
regung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Siegfried Ebel

Für alle Hilfe, jegliche Unterstützung und die äußerst
fruchtbare Zusammenarbeit im Arbeitskreis möchte ich mich
an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	2
3.	Apparativer Aufbau	5
4.	Beschreibung der Titrationskurven	7
4.1.	Einfache Titrationskurven	7
4.2.	Simultantitrationskurven	9
5.	Auswertung thermometrischer Titrationskurven	11
5.1.	Graphisches Verfahren	11
5.2.	Einführung in die Problematik rechnerischer Auswerteverfahren	13
5.3.	Geraden- und Polynomausgleich	14
5.4.	Grundlagen des Programms Polynomausgleich	15
5.5.	Beschreibung des Programms Polynomausgleich	20
5.6.	Diskussion der Ergebnisse	24
6.	Das Verfahren nach Meites und McCullough	31
6.1.	Grundlagen des Programms Meites	31
6.2.	Beschreibung des Programms Meites	33
6.3.	Diskussion	36
6.4.	Anwendung des Programms Meites auf Simultan- titrationen	40
7.	Auswertung über die Hyperbelfunktion	43
7.1.	Grundlagen	43
7.2.	Aufstellen der Matrix	47
7.3.	Diskussion	49
7.4.	Beschreibung des Programms Hyperbel	51
7.5.	Anwendung des Hyperbelverfahrens auf Simultan- titrationen	53
7.6.	Differenzierung der Hyperbelfunktion	55

8.	Anwendung von Spline-Funktionen	60
8.1.	Einführung in die Problematik	60
8.2.	Theoretische Grundlagen	61
8.3.	Programmbeschreibung	65
9.	Säure-Base-Titrationen	67
9.1.	Einfache Bestimmungen	67
9.2.	Auswertung der Daten	70
9.3.	Simultantitrationen	88
10.	Fällungstitrationen	92
10.1.	Bestimmung von Halogeniden mit Silbernitrat	92
10.2.	Auswertung	95
10.3.	Indirekte Analyse	99
10.4.	Bestimmung von Fluorid mit Thoriumnitrat	101
11.	Titrationen in organischen Lösungsmittelsystemen	103
11.1.	Schwache Basen	104
11.2.	Schwache Säuren	107
12.	Komplexometrie	110
13.	Diskussion der praktischen Ergebnisse	116
14.	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	118

1. Einleitung

Kalorimetrische bzw. thermometrische Messungen sind schon sehr lange bekannt, jedoch konnten erst in neuerer Zeit durch Verbesserung der Temperaturmeßsysteme diese auch für die Analyse kleiner Substanzmengen eingesetzt werden.

Man unterscheidet zwei Klassen mit unterschiedlicher Art des Reagenszusatzes.

1. Einerseits die herkömmliche Kalorimetrie, bei der alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in das Reaktionsgefäß gebracht werden, bevor die Reaktion gestartet wird. Die Reaktion wird dann anhand ihrer Kinetik kontrolliert.
2. Andererseits gibt es thermometrische oder enthalpiemetrische Titrationsen, bei denen die zu bestimmende Substanz vorgelegt und das Reagens kontinuierlich hinzugefügt wird. Die Temperaturänderung im Verlauf der Titration wird registriert und indiziert den Endpunkt der Reaktion. Die Auswertung kann hierbei auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Bei der thermometrischen Titration wird die Temperaturänderung lediglich als Indikatorreaktion aufgefaßt und dient zur Bestimmung des Endpunktes einer Reaktion. Ihre absolute Größe wird zur Auswertung nicht herangezogen. Bei der enthalpiemetrischen Titration wird die Temperaturänderung bestimmt, die durch die Reaktion hervorgerufen wird [1]. Sie wird als Meßgröße zur Bestimmung der vorgelegten Konzentration benutzt [2]. Das Reagens wird bei dieser Methode schnell und im Überschuß zugesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde ermöglicht durch ein Titrationskalorimeter, das die Firma Mettler entwickelt hatte und zur Erprobung zur Verfügung stellte.

Ziel dieser Arbeit war es, die Anwendbarkeit dieses Gerätes auf thermometrische Titrationsen zu untersuchen und vor allem die konventionellen Auswerteverfahren zu verbessern, d.h. die üblicherweise durchgeführte graphische Auswertung durch rechnerische Verfahren zu ersetzen.

2. Theoretische Grundlagen

Jede chemische Reaktion wird von einer Änderung der freien Energie ΔG begleitet, welche von drei Größen abhängt. Dies sind die Änderung der Enthalpie ΔH , die Entropieänderung ΔS und die Temperatur T , die in Kelvin angegeben wird.

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Wenn eine Reaktion der Form



nach vollständiger Umsetzung eine molare Reaktionswärme ΔH freisetzt, die als Temperaturänderung ΔT gemessen werden kann, dann ist die gesamte Reaktionswärme Q des Systems folgendermaßen mit ΔH und ΔT verknüpft:

$$Q = -n_p \cdot \Delta H \quad (3)$$

$$Q = C_s \cdot \Delta T \quad (4)$$

n_p stellt dabei die Anzahl der gebildeten Moleküle P dar und C_s die Wärmekapazität des Systems. Durch Gleichsetzen dieser beiden Ausdrücke erhält man:

$$\Delta T = -\Delta H \cdot n_p / C_s \quad (5)$$

Es zeigt sich also, daß die Temperaturänderung ΔT der Anzahl der gebildeten Moleküle direkt proportional ist [3]. Man sollte erwarten, daß die Kurven einen linearen Verlauf nehmen. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall, denn es gibt eine Reihe von Faktoren, die eine Abweichung der Kurve vom idealen Verlauf bewirken. Einige dieser Einflüsse sind jedoch über den gesamten Titrationsverlauf hin konstant, so daß sie keinen Einfluß auf die Linearität der Kurve haben [4].

Dazu gehören:

1. Rühren der Lösung.
2. Heizung durch den Thermistor.

Der Wärmefühler registriert auftretende Temperaturänderungen aufgrund von (dadurch bedingten) Widerstandsänderungen. Um diese messen zu können, wird der Thermistor ständig von Strom durchflossen. Dabei geht aber ein Teil der elektrischen Energie als Wärme verloren und wird an das System abgegeben. Dieser Fehler liegt im Meßprinzip der Thermistoren begründet und kann nicht ausgeschaltet werden.

3. Verdünnung des Titrans.

Die Maßlösung ist meist um mindestens den Faktor 100 konzentrierter als die vorgelegte Lösung. Wählt man unterschiedliche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische für Vorlage und Titrans, so erhält man meist Verdünnungs- oder Mischungswärmen, die z.T. wesentlich größer sind als die Reaktionswärmen, so daß die Titrationskurve dadurch vollständig überdeckt sein kann. Dieser Effekt stellt eine große Einschränkung dar für die Anwendung in organischen Lösungsmittelsystemen und sollte deshalb nicht außer acht gelassen werden. Es wird an den entsprechenden Stellen noch einmal darauf hingewiesen.

4. Verdunstung des Lösungsmittels.

5. Nebenreaktionen aus der Lösung.

Bei der Verwendung unterschiedlicher Pufferlösungen können starke Wärmetönungen verursacht werden, wenn Titrand und Titrator sich mischen.

Werden diese Effekte durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen klein gehalten, so sind sie im übrigen vernachlässigbar.

Entscheidend dagegen können sich Störungen auswirken, die im Verlauf der Titration nicht konstant sind. Dabei sind insbesondere drei Faktoren zu berücksichtigen:

1. Adiabaticität.

Durch unvollkommene thermische Isolierung findet ein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, der natürlich umso stärker ist, je größer die Systemtemperatur ist.

2. Wärmekapazität.

Durch die Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung kommt es im Verlauf der Titration zu einer Veränderung der Wärmekapazität, die umgekehrt proportional eingeht. (s.Gl.5)

3. Temperatúrausgleich.

Haben die vorgelegte Lösung und der Titrans nicht exakt dieselbe Temperatur, so kommt zu der Reaktionswärme noch ein Wärmeaustausch der beiden Lösungen, der sich natürlich um so stärker bemerkbar macht, je größer die Temperaturdifferenz ist. Da sich die Systemtemperatur im Verlauf der Titration ändert, während die des Titrans konstant bleibt, hat ein solcher Wärmeaustausch keinen linearen Verlauf.

Da man diese drei Faktoren nie vollkommen ausschließen kann, muß man versuchen, sie apparativ so klein wie möglich zu halten. Nur so erhält man annähernd lineare Kurven.

3. Apparativer Aufbau

Das Kalorimeter besteht aus einem thermisch gut isolierten Reaktionsgefäß mit Rührer, einem Widerstandsthermometer, einer elektrischen Heizung und zwei Büretteneingängen. Dieses System läßt sich auf eine vorgewählte Temperatur äquilibrieren. Die Titranslösung wird von außen an einem Wärmetauscher vorbei ins Titrationsgefäß gepumpt, so daß sie dieselbe Temperatur hat wie die vorgelegte Lösung.

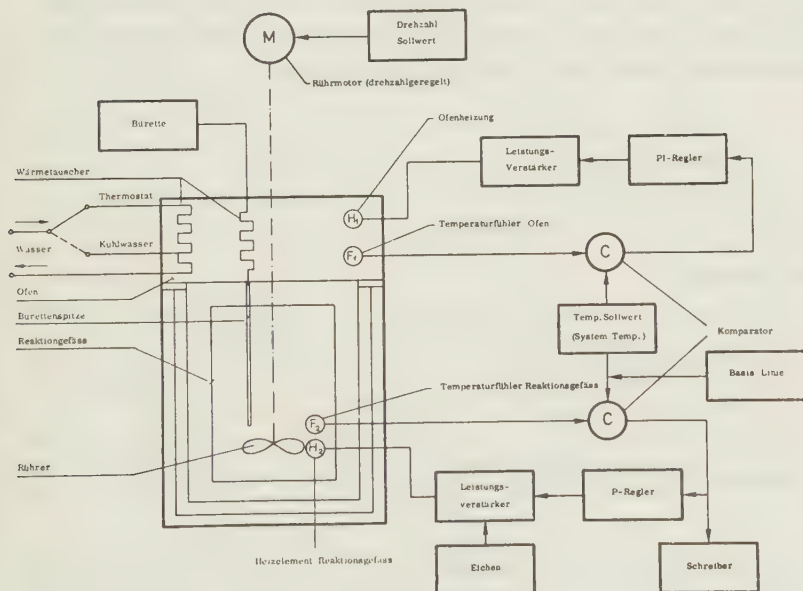


Abb. 1: Prinzipschema Titrationskalorimeter
(aus der Betriebsanleitung der Firma
Mettler)

Über das Steuergerät lassen sich die Systemtemperatur, die Steigung der Basislinie, die Titrations- und die Rührergeschwindigkeit sowie der Titrationsablauf regeln. Außerdem kann eine elektrische Eichung durchgeführt werden. Dazu wird dem System eine bestimmte Wärmemenge über eine Heizung zugeführt.

Aus der vom Schreiber aufgezeichneten Wärmetönung können Rückschlüsse auf absolute Reaktionswärmen gezogen werden.

Da dieses von der Firma Mettler gelieferte System keine Möglichkeit zur digitalen Datenausgabe vorsieht, diese aber zur rechnerischen Auswertung unbedingt nötig ist, mußte dafür eine Möglichkeit geschaffen werden.

Es wurde ein Impulszähler gebaut, der es ermöglicht, in Abhängigkeit vom zugesetzten Titransvolumen Meßwerte auf Lochstreifen zu übernehmen. Diese Meßwerte werden über ein Digitalvoltmeter in regelmäßigen Abständen von einem Lochstreifenstanzer übernommen. Neben der konventionellen graphischen Auswertung kann so durch die auf Lochstreifen aufgezeichneten Daten eine rechnerische Auswertung angeschlossen werden.

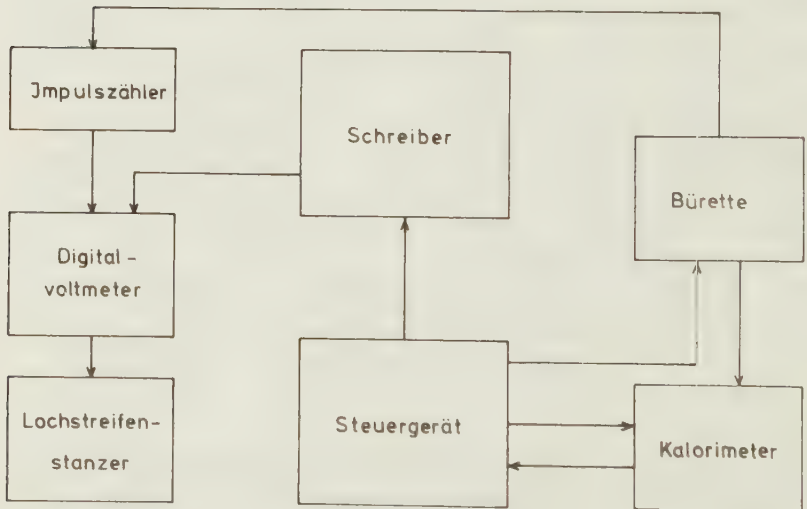


Abb. 2: Blockschaltbild

4. Beschreibung der Titrationskurven

4.1. Einfache Titrationskurven

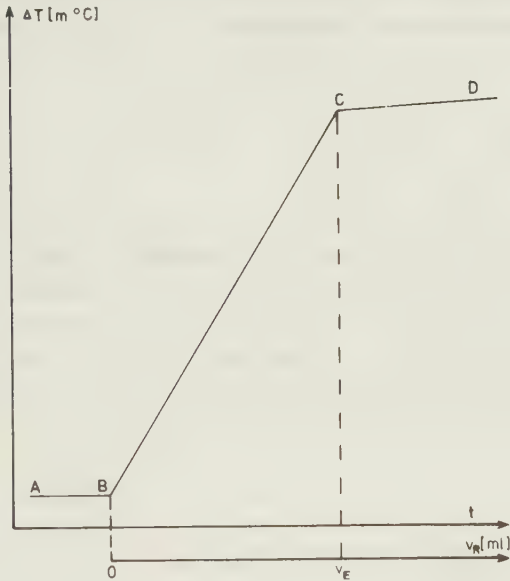


Abb. 3: Idealierte Titrationskurve für eine exotherme Reaktion

Abb. 3 zeigt den prinzipiellen Verlauf einer Titrationskurve bei exothermer Reaktion. Deutlich sind drei Abschnitte der Titrationskurve zu erkennen. Der Abschnitt AB wird als Basislinie bezeichnet und beschreibt den Wärmeaustausch mit der Umgebung vor Beginn der Titration. Nur wenn die Temperatur der zu titrierenden Lösung gleich der Umgebungstemperatur ist, hat die Basislinie die Steigung Null. Dies ist nur sehr schwer zu realisieren, so daß stets eine leichte Steigung der Basislinie zu erkennen ist. Am Punkt B beginnt der Reagenszusatz. Die Strecke BC beschreibt den Verlauf der Reaktion. Nach C bewirkt

eine weitere Reagenszugabe keine größere Temperaturänderung mehr. Die geringe Temperaturänderung wird verursacht durch Verdünnungs-, Hydratations- oder Mischungseffekte. Ein Wärmeaustausch mit der Umgebung kann eine negative Steigung dieses Abschnittes bewirken. Aus dem Volumen v_E läßt sich die zu bestimmende Substanzmenge berechnen [5].

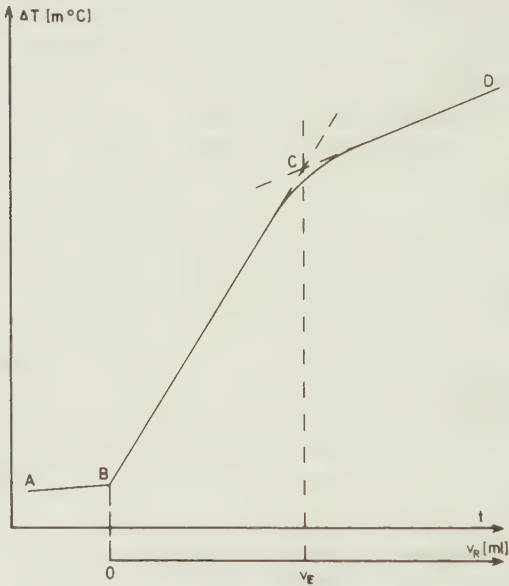


Abb. 4: Praktische Titrationskurve

Praktische Kurven weichen aus den verschiedensten Gründen vom idealisierten Verlauf ab und sind am Äquivalenzpunkt meist mehr oder weniger stark gekrümmt. Dies ist z.T. bedingt durch die bereits genannten technischen Probleme, hauptsächlich aber durch die Titrationsreaktion selbst.



Nur wenn das Gleichgewicht der Reaktion ganz auf der Seite des

Endproduktes liegt, kann man einen scharfen Knick am Äquivalenzpunkt erwarten. Die Lage dieses Gleichgewichts ist aber einzig abhängig von der Änderung der freien Energie. Nur wenn diese Änderung ausreichend groß ist, läuft die Reaktion quantitativ ab, und man erhält einen deutlichen Knick. Ist die Änderung der freien Energie aber nicht groß genug, so erhält man immer nur einen gekrümmten Äquivalenzbereich.

4.2. Simultantitrationskurven

Auch Simultantitrationen lassen sich mit thermometrischer Indikation durchführen. Voraussetzung dafür ist, daß die nacheinander zu bestimmenden Substanzen sich deutlich in ihrer Reaktionswärme unterscheiden.

Bestimmt man zwei Stoffe nebeneinander, die beide eine exotherme Reaktion zeigen, so erhält man Titrationskurven der folgenden Art:

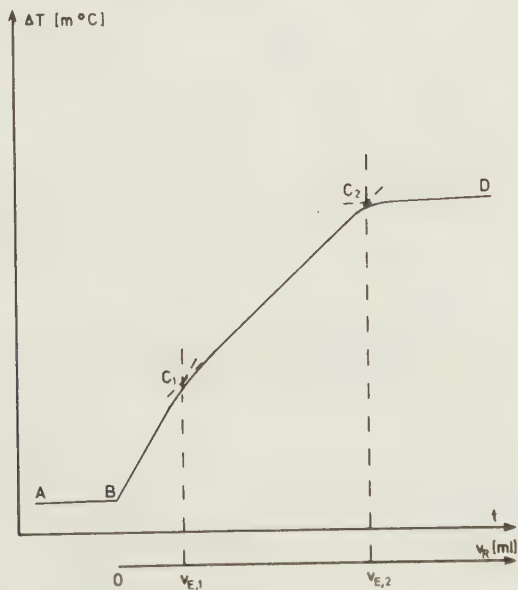


Abb. 5: Simultantitrationskurve zweier exotherm reagierender Substanzen

C_1 und C_2 stellen die beiden Äquivalenzpunkte dar und $v_{E,1}$ und $v_{E,2}$ bezeichnen die den Endpunkten entsprechenden Reagentvolumina.

In seltenen Fällen treten auch endotherme Reaktionen auf, wie z.B. in der Komplexometrie. Eine Titrationskurve einer exotherm reagierenden Substanz neben einer endotherm reagierenden kann einen Verlauf nehmen wie er in Abb. 6 gezeigt wird.

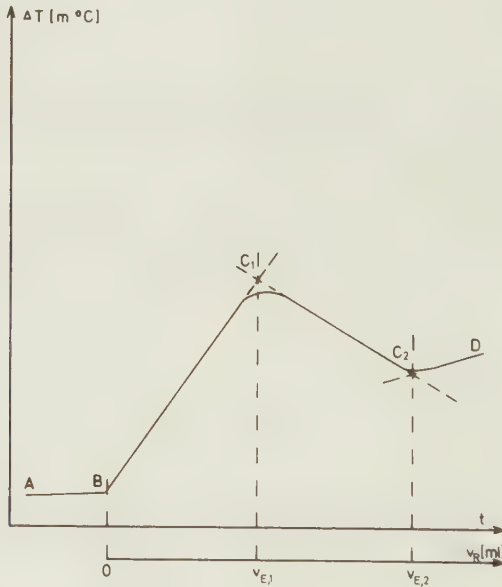


Abb. 6: Titrationskurve mit exothermer und endothermer Reaktion

5. Auswertung thermometrischer Titrationskurven

5.1. Graphisches Verfahren

Die einzige bislang angewandte Methode zur quantitativen Auswertung thermometrischer Titrationen ist ein graphisches Verfahren, wie es allgemein bei linearisierbaren Kurven üblich ist. Dabei werden die beiden Äste der Titrationskurve durch Anlegen von Tangenten linear extrapoliert. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden wird als Äquivalenzpunkt angenommen. Dabei ist es wichtig, daß die Titration über den Äquivalenzpunkt hinaus fortgesetzt wird. Sonst ist die Lage der Tangente im hinteren Ast nicht exakt zu ermitteln. Dies hat eine erhebliche Unsicherheit über ihre Lage zur Folge.

Das graphische Verfahren liefert nur bei Kurven, die einen relativ scharfen Knick am Endpunkt aufweisen, gute Ergebnisse.

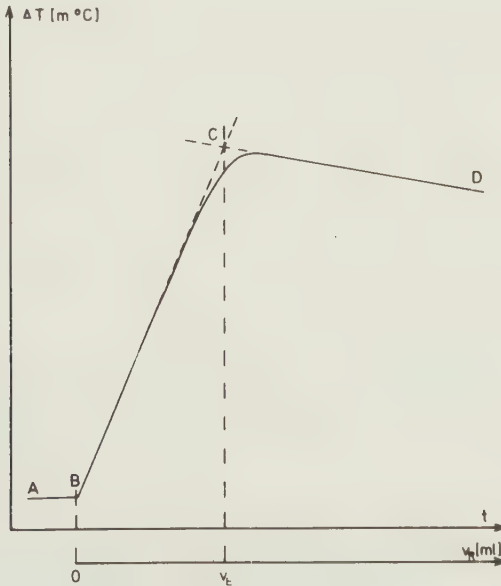


Abb. 7: Graphische Endpunktbestimmung bei einer Titrationskurve mit deutlichem Knick

Es versagt aber, wenn die Kurven eine stärkere Krümmung zeigen [6]. In solchen Fällen ist es schwer zu entscheiden, wo eine Gerade zur graphischen Extrapolation angelegt werden soll. Aus Abb. 8 wird deutlich, welche Verschiebung des Äquivalenzpunktes durch Anlegen verschiedener Tangenten bewirkt wird. Wegen der Unzulänglichkeit der graphischen Auswertung mußte ein Auswerteverfahren erstellt werden, das auch bei stärker gekrümmten Kurven den Endpunkt eindeutig und reproduzierbar festlegt. Besonders geeignet schienen mir dabei rechnerische Verfahren zu sein, da sie weniger zeitaufwendig sind und objektive und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

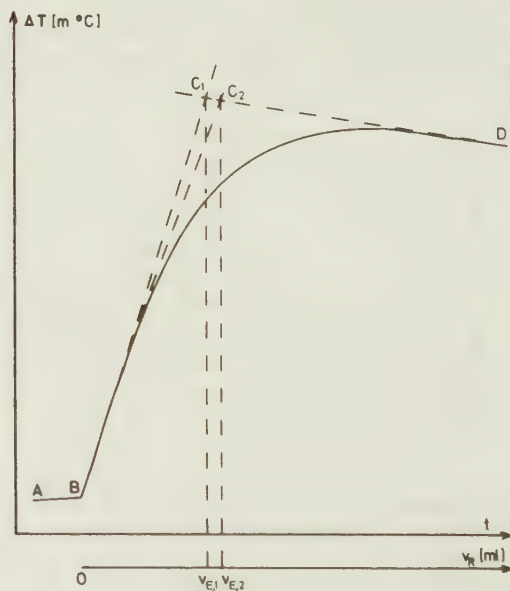


Abb. 8: Graphische Endpunktbestimmung bei einer gekrümmten Titrationskurve

5.2. Einführung in die Problematik rechnerischer Auswertverfahren

Ein besonderes Problem bei der Entwicklung rechnerischer Verfahren ist die Tatsache, daß sich eine Kurve, die innerhalb ihres Definitionsbereiches einen Knick besitzt, nicht durch eine geschlossene Funktion darstellen läßt. Dadurch unterscheidet sich die Problematik deutlich von der der Potentiometrie, bei der immer eine stetige Kurve vorliegt, und bei der man als sehr gute Näherung mit dem Wendepunkt der Kurve einen mathematisch faßbaren Punkt kennt.

Von einigen Autoren sind einfache Ansätze zur rechnerischen Auswertung verschiedener linearisierbarer Kurven beschrieben worden, wobei das graphische Tangentenverfahren den Berechnungen zugrunde liegt. Boulard [7] und Lingane [8] bestimmten aus je zwei willkürlich gewählten Punkten vor und nach dem Äquivalenzpunkt zwei Geraden und deren Schnittpunkt. Einzige Bedingung war, daß die Punkte nicht zu nahe am Endpunkt liegen durften, da in diesem Bereich die Linearität vieler Titrationskurven nicht mehr gewährleistet ist. Bei einem solchen Vorgehen machen sich statistische Meßfehler sehr nachteilig bemerkbar, vor allem bei Kurven mit flachem Schnittwinkel.

Grunwald [9] bestimmte zunächst graphisch einen Wert für den Endpunkt der Titration. Ausgehend von diesem Wert berechnete er nach einem bestimmten Prinzip vier Meßwerte, je zwei vor und hinter dem Äquivalenzpunkt. Durch diese Punkte legte er zwei Geraden und bestimmte deren Schnittpunkt als besseren Wert für den Endpunkt der Titration. Von diesem besseren Wert ausgehend wurde das Verfahren so lange wiederholt, bis die Abweichung der beiden Werte voneinander einen bestimmten Grenzwert unterschritt.

Diese Verfahren führen jedoch nur in wenigen Fällen zu guten Ergebnissen und sind z.T. auch auf bestimmte Anwendungsgebiete beschränkt. Besser ist es, die Lage der Geraden nach der Gauss'schen Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme zu bestimmen [10, 11].

Einige Autoren untersuchten die Genauigkeit dieses Verfahrens [12]. Dabei betrachteten sie drei Punkte:

1. Die Bedingungen, die vorherrschen müssen, um bei Linear-
extrapolation ausreichend genaue Ergebnisse zu erhalten.
2. Den theoretischen Fehler bei solchen Titrationen, bei de-
nen Meßfehler vernachlässigt werden können.
3. Den Einfluß von Meßfehlern.

Sie zeigten, daß bei vernachlässigbar kleinen Meßfehlern die Genauigkeit des Ergebnisses von drei Größen abhängt:

- a. Von der Größe des Volumeninkrements
- b. Von der Anzahl und vom Bereich der zur Auswertung herange-
gezogenen Daten
- c. Von dem Wert des Ausdrucks $k \cdot C_0$, wobei k die Gleichgewichts-
konstante des Systems ist und C_0 die Anfangskonzentration des
zu bestimmenden Bestandteils.

Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß unter optimalen Be-
dingungen und im Falle, daß keine Meßfehler vorliegen die Metho-
de in sich bereits einen Fehler von 0,5 - 1 % beinhaltet. In
der Praxis ist der Fehler im allgemeinen größer, da verschiede-
ne Meßfehler eingehen und die idealen Bedingungen für ein sol-
ches Auswerteverfahren selten gegeben sind. Nur wenn die Titra-
tionsreaktion quantitativ und schnell abläuft, kann mit sehr
guten Ergebnissen gerechnet werden.

5.3. Geraden- und Polynomausgleich

Da in der Praxis Titrationskurven oft relativ stark gekrümmt
sind, werden bei der Berechnung von Geraden nach der minimalen
Fehlerquadratsummenmethode vom Rechner in vielen Fällen keine
Tangenten, sondern Sekanten bestimmt. Wie aus Abb. 9 deutlich
wird, schneidet die Ausgleichsgerade die Kurve. Eine solche Se-
kante weist geringere Abweichungen von den Meßwerten auf als
die Tangente und beschreibt damit die bessere Gerade durch die
Daten. Das auf diese Weise erzielte Ergebnis kommt dem theore-
tischen Endpunkt näher als das als Schnittpunkt mit der Tangen-
te bestimmte. Um aber die Krümmung der Kurve noch besser zu be-
rücksichtigen, berechnete ich außer den Geraden und ihrem
Schnittpunkt die einzelnen Äste auch als Polynome.

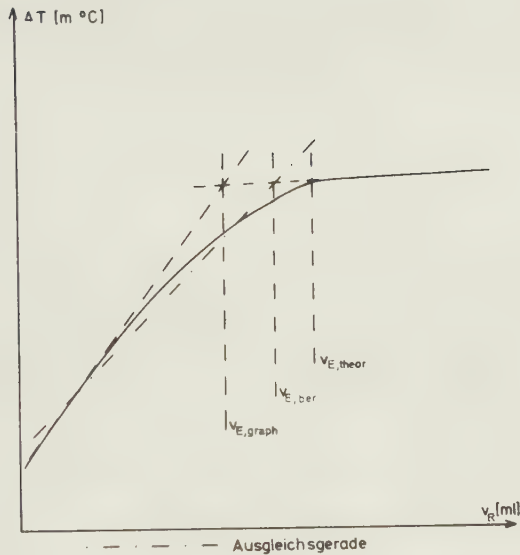


Abb. 9: Lage einer Ausgleichsgeraden

5.4. Grundlagen des Programms Polynomausgleich

Eine Gerade hat die allgemeine Form

$$y = m \cdot x + b$$

Ihre Parameter lassen sich aus zwei Meßwertpaaren eindeutig bestimmen. Liegen mehr Meßwertpaare vor als die Gleichung Parameter hat, so ist die Gleichung überbestimmt. Solche überbestimmten Gleichungssysteme lassen sich nach der Methode der minimalen Fehlerquadratsumme lösen. Dabei ergibt sich der

Fehler als Differenz aus dem gemessenen und dem berechneten Wert. Berücksichtigt werden bei diesem Verfahren Fehler nur in y . Daß die Fehlerquadrate eingesetzt werden, ergibt sich aus der Gauss'schen Fehlertheorie [13]. Außerdem wird auf diese Weise das Vorzeichenproblem eliminiert.

$$f_i = f_{\text{gem}} - f_{\text{ber}}$$

$$f_i = y_i - (m \cdot x_i + b)$$

$$f_i^2 = y_i^2 - m^2 x_i^2 + b^2 - 2mx_i y_i - 2by_i + 2mbx_i$$

Das Minimum einer Funktion ergibt sich aus der Nullstelle der ersten Ableitung, wobei nach allen Ausgleichsparametern partiell differenziert wird.

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial m} = 0$$

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial b} = 0$$

Die Gleichungen für diese beiden Ableitungen lauten:

$$\sum (2mx_i^2 - 2x_i y_i + 2bx_i) = 0$$

$$\sum (2b - 2y_i + 2mx_i) = 0$$

Nach Auflösung der Klammern erhält man:

$$b \cdot n + m \sum x_i = \sum y_i$$

$$b \cdot \sum x_i + m \sum x_i^2 = \sum x_i y_i$$

Aus diesem Gleichungssystem ergeben sich für die Parameter m und b folgende Ausdrücke:

$$m = \frac{n \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{1}{n} (\sum y_i - m \cdot \sum x_i)$$

Polynome lassen sich nach demselben Prinzip berechnen. Ein Polynom dritten Grades z.B. hat folgende Form:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3$$

Den Fehler kann man ausdrücken durch:

$$f = y_i - (a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3)$$

Davon müssen die partiellen Ableitungen gebildet werden.

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial a_0} = 0$$

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial a_1} = 0$$

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial a_2} = 0$$

$$\frac{\partial \sum f_i^2}{\partial a_3} = 0$$

Ihre Gleichungen lauten:

$$a_0 \cdot n + a_1 \sum x + a_2 \sum x^2 + a_3 \sum x^3 = \sum y$$

$$a_0 \sum x + a_1 \sum x^2 + a_2 \sum x^3 + a_3 \sum x^4 = \sum xy$$

$$a_0 \sum x^2 + a_1 \sum x^3 + a_2 \sum x^4 + a_3 \sum x^5 = \sum x^2 y$$

$$a_0 \sum x^3 + a_1 \sum x^4 + a_2 \sum x^5 + a_3 \sum x^6 = \sum x^3 y$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich auch als Matrix schreiben und dann mit einem der bekannten Verfahren lösen. So ist es auf vielen Rechnern sehr leicht möglich, die Inverse einer Matrix zu bilden und aus dem Produkt der Inversen mit dem Spaltenvektor der rechten Seite die Parameter zu bestimmen [14].

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{b}$$

Natürlich lassen sich Polynome jeden Grades auf diese Weise berechnen. In der Praxis ist es jedoch im allgemeinen nicht sinnvoll, Polynome von einem höheren Grad als drei zur Approximation heranzuziehen. Je höher der Grad eines Polynoms ist, um so mehr Nullstellen weist es auf. Das kann dazu führen, daß bei einer Ausgleichsrechnung zwar die Meßwerte selbst auf dem Polynom liegen, die Abweichungen an den Zwischenwerten aber doch sehr groß werden. Abb. 10 zeigt den Verlauf eines Polynoms 5. Grades durch eine Anzahl Meßpunkte [15].

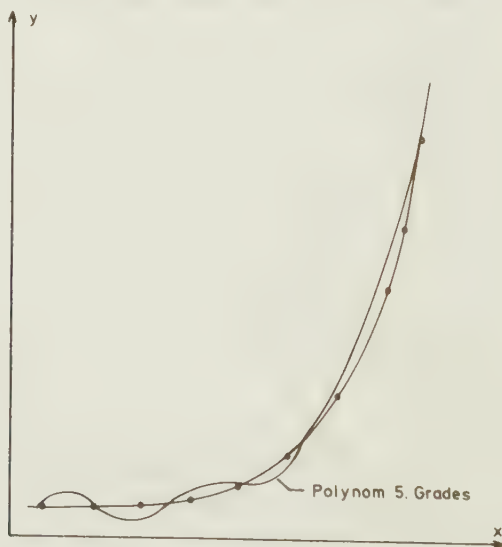


Abb. 10: Ausgleichspolynom 5. Grades

Ein weiteres Problem ergibt sich, wenn ein durch ein Polynom approximierter Kurvenabschnitt extrapoliert werden muß. Wählt man die Grenzwerte zur Ausgleichsrechnung ungünstig aus, so kann man bei der Berechnung in einen Extremwertbereich des entsprechenden Polynoms gelangen (Abb. 11).

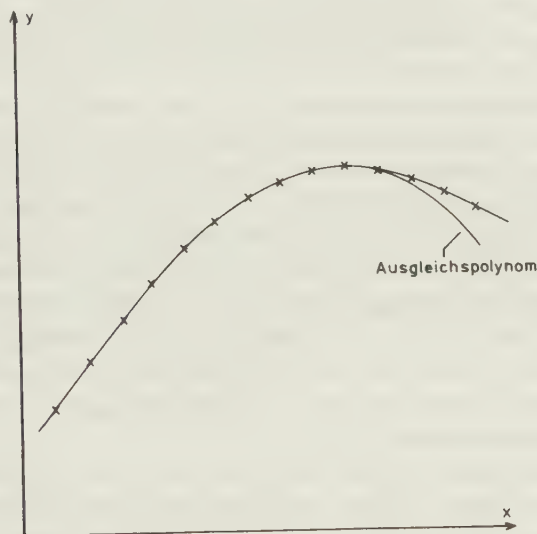


Abb. 11: Approximationspolynom mit ungünstigen Grenzwerten

Extrapoliert man nun eine auf solche Weise berechnete Kurve, so nimmt sie nicht den gewünschten Verlauf. Bei einer anschließenden Schnittpunktbestimmung mit anderen Kurven erhält man Werte, die nicht sinnvoll sind, sofern die Kurven sich überhaupt schneiden. Aus diesem Grund ist es unbedingt nötig, vor einer Extrapolation im entsprechenden Bereich das Polynom auf Extremwerte hin zu untersuchen. Treten Minima oder Maxima auf, so darf nicht extrapoliert werden.

5.5. Beschreibung des Programms Polynomausgleich

1. Das Hauptprogramm

Das Hauptprogramm beginnt nach der Dateneingabe mit der Berechnung einer Geraden aus den ersten neun Meßwerten. Es wird dann mit jedem weiteren Meßpunkt eine neue Gerade bestimmt und die Abweichung der alten von der neuen berechnet. Überschreitet diese Abweichung einen bestimmten Wert, so werden die Berechnung abgebrochen und die letzten Parameter für die Ausgleichsgerade berücksichtigt. Dieselbe Prozedur wird dann von den letzten Meßwerten aus nach vorn durchgeführt. Ist auch hier eine Ausgleichsgerade nach denselben Kriterien festgelegt, so wird geprüft, wieviele Meßwerte bei der Berechnung dieser beiden Geraden nicht berücksichtigt wurden. Liegen mehr als zehn Meßwerte dazwischen, so kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der vorliegenden Kurve um eine Simultantitrationsskurve handelt, und es wird noch eine dritte Gerade aus diesen Meßwerten ermittelt. Die Schnittpunkte aus der ersten und zweiten sowie aus der zweiten und dritten Geraden geben erste Näherungswerte für die Äquivalenzpunkte an und gelten als Grenzen für die Polynom Berechnung.

Diese erfolgt dann in den Bereichen vom dritten Meßwert bis kurz vor den ersten Äquivalenzpunkt; wenn ein zweiter vorhanden ist, so auch zwischen dem ersten und zweiten, jeweils mit einigen unberücksichtigten Werten im Bereich um die Endpunkte, da die Ungenauigkeit der ersten Näherung berücksichtigt werden muß. Der letzte Teil der Titrationskurve wird nicht durch ein Polynom beschrieben. Er ist so gut linear, daß hier ein Geradenausgleich genügt. Hat die Prüfung auf Extremwerte (s. Unterprogramm) ergeben, daß eine Extrapolation erlaubt ist, so können nun die Schnittpunkte bestimmt werden. Der Polynomausgleich kann sowohl mit Gleichungen dritten Grades als auch mit Gleichungen zweiten Grades durchgeführt werden. Polynome höheren Grades eignen sich nicht zum Ausgleich, da sie mehr Extremwerte haben und dadurch die Anfälligkeit des Verfahrens steigt.

1. Unterprogramm Nullstellensuche

Sind die einzelnen Äste der Titrationskurve als Polynome approximiert, so müssen diese zur Schnittpunktbestimmung extrapoliert werden. Bevor dies jedoch durchgeführt werden kann, muß geprüft werden, ob im Extrapolationsbereich jedes einzelnen Polynoms Extremwerte auftreten. Ist dies der Fall, so ist eine Extrapolation nicht sinnvoll und mathematisch verboten. Zur Extremwertsuche werden die Polynome differenziert und geprüft, ob im fraglichen Bereich Nullstellen der ersten Ableitung auftreten.

2. Unterprogramm Schnittpunktbestimmung

Die Schnittpunkte der Geraden können im Verlauf des Hauptprogramms explizit bestimmt werden. Zur Schnittpunktbestimmung der Polynome dient dieses Unterprogramm. Dazu werden die Polynomgleichungen gleichgesetzt und aus dem resultierenden Schnittpolynom die Nullstellen bestimmt.

$$P_1 = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$$

$$P_2 = a'_0 + a'_1x + a'_2x^2 + a'_3x^3$$

$$P_1 = P_2$$

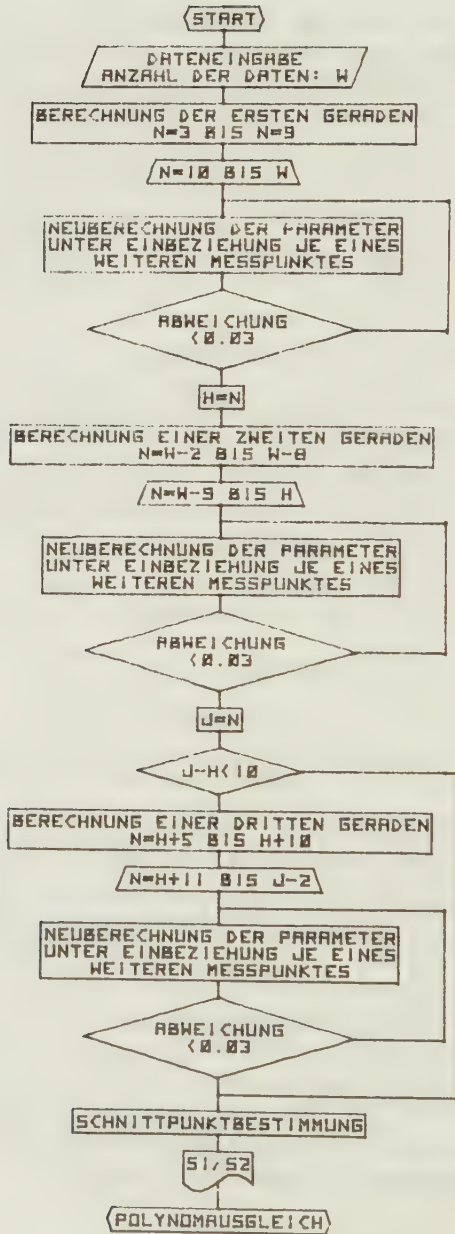
$$(a_0 - a'_0) + (a_1 - a'_1)x + (a_2 - a'_2)x^2 + (a_3 - a'_3)x^3 = 0$$

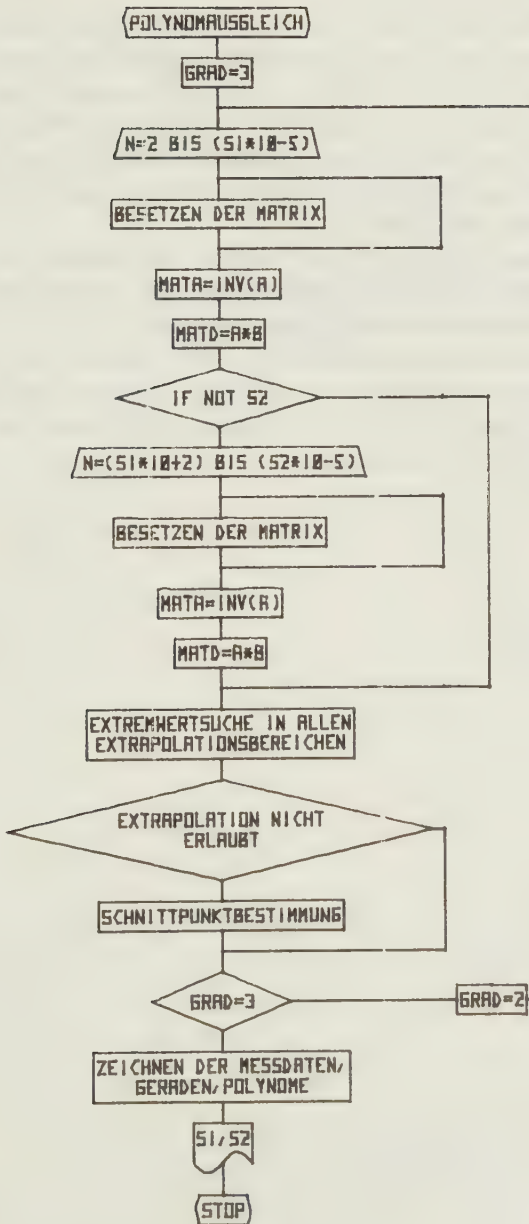
Die Nullstellensuche erfolgt zunächst grob durch Intervallschachtelung, anschließend wird zur exakten Bestimmung das Verfahren nach Newton-Raphson angewandt, wonach für eine Näherung von x eine bessere Näherung x_1 nach folgender Gleichung berechnet wird.

$$x_1 = x - \frac{f(x)}{f'(x)}$$

3. Unterprogramm Plotten

Das Programm sieht die Möglichkeit vor, die Daten, die Geraden sowie die berechneten Polynome zu zeichnen.





5.6. Diskussion der Ergebnisse

Die Auswertung nach dem eben beschriebenen Verfahren liefert für eine Reihe von Titrationen sehr gute Ergebnisse, nämlich in allen den Fällen, in denen die Titrationskurve am Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick aufweist. Das setzt voraus, daß die Reaktion quantitativ und schnell abläuft, eine genügend große Wärmemenge freigesetzt wird und die vorgelegten Konzentrationen nicht zu klein sind.

So kann dieses Verfahren z.B. bei der Bestimmung starker Säuren oder Basen mit starken Basen oder Säuren oder bei einigen Fällungstitrationen herangezogen werden.

Für alle Titrationskurven, die stärker gekrümmt verlaufen, ist diese Methode jedoch, auch mit Anwendung des Polynomausgleichs, nicht genau genug, so daß nach anderen Möglichkeiten zur Auswertung gesucht werden muß.

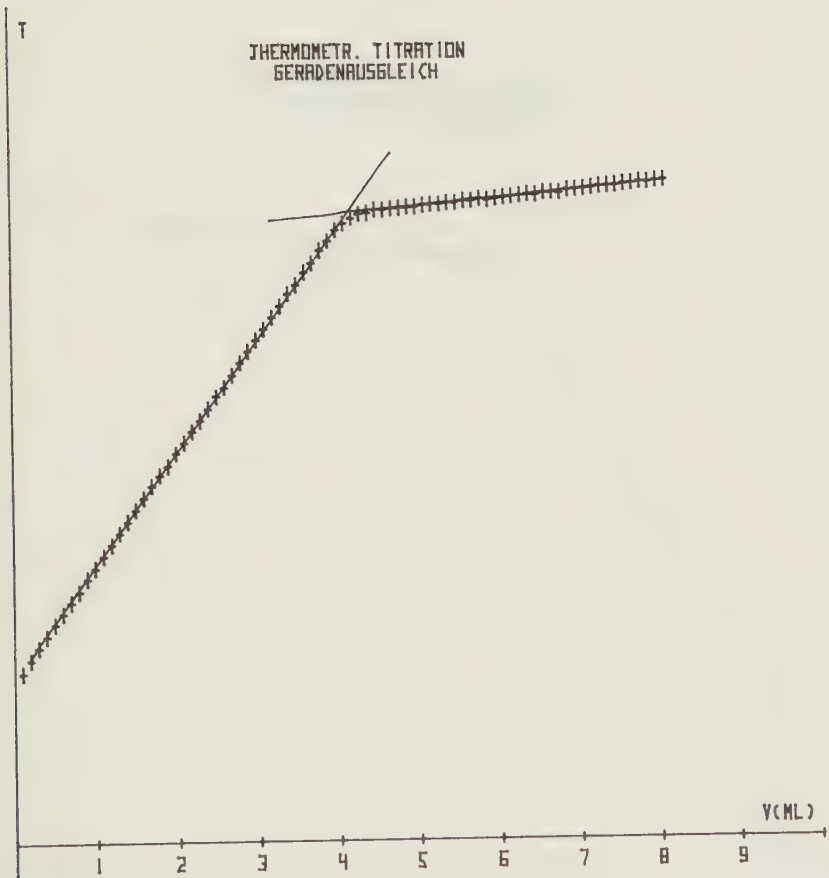


Abb. 12: Einfache Titrationskurve mit
berechneten Geraden

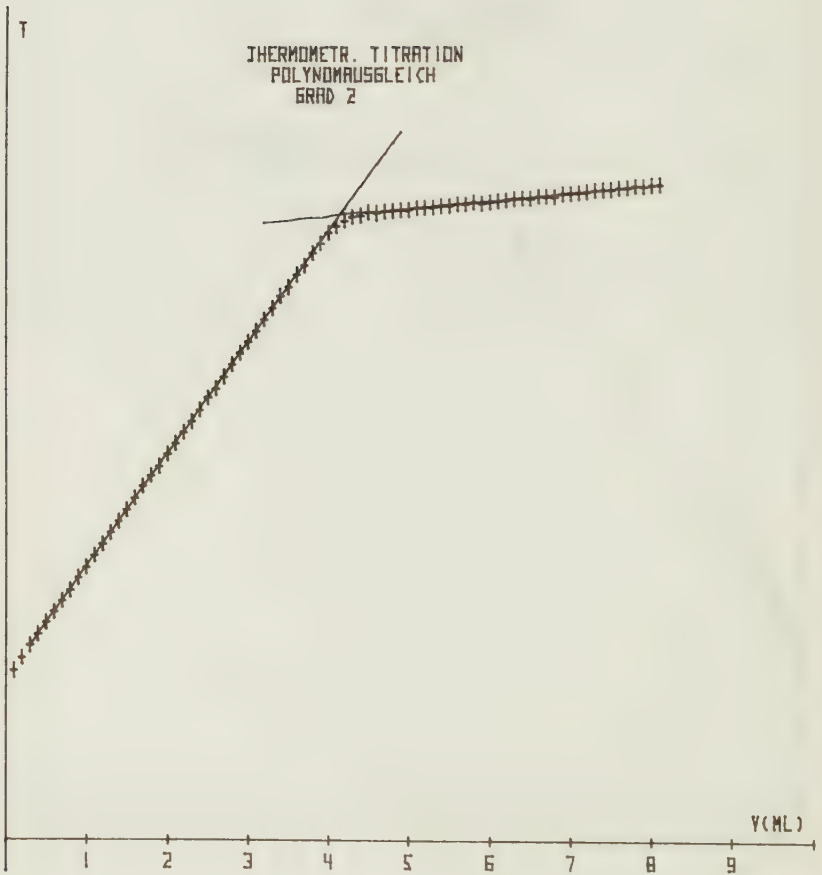


Abb. 13: Einfache Titrationskurve mit
berechneten Polynomen 2. Grades

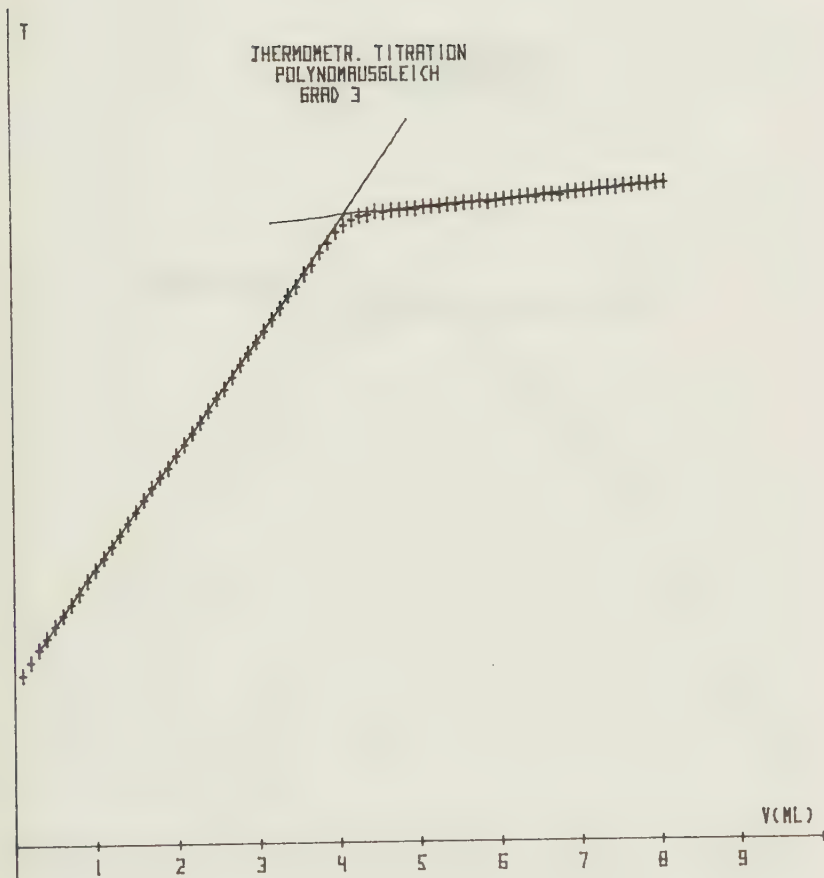


Abb. 14: Einfache Titrationskurve mit
berechneten Polynomen 3. Grades

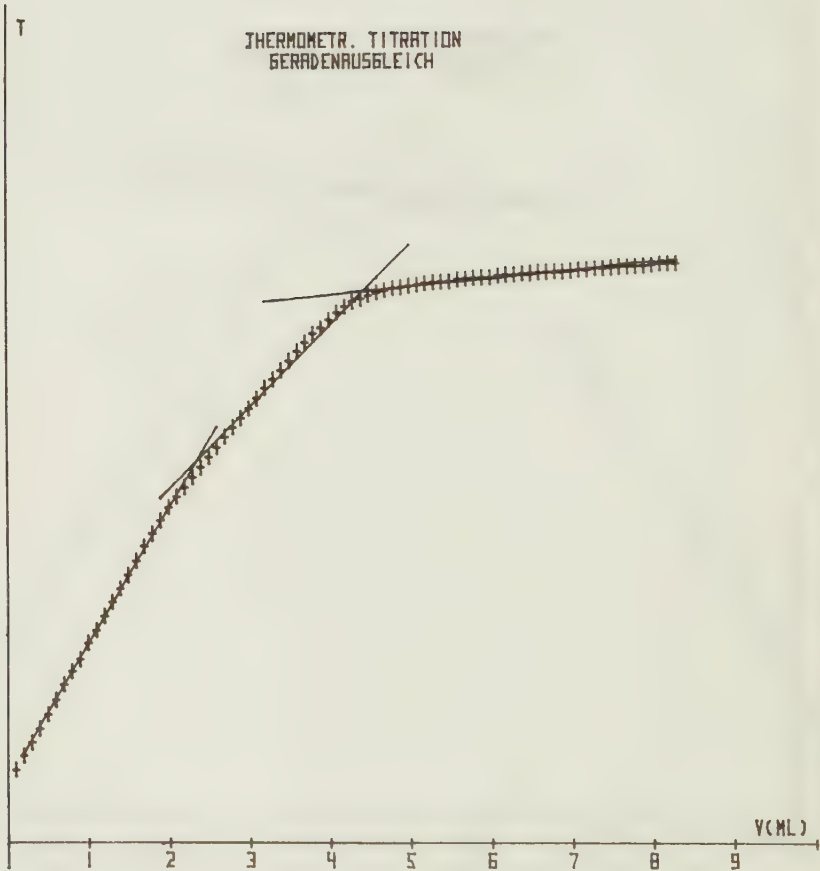


Abb. 15: Simultantitrationskurve mit
berechneten Geraden

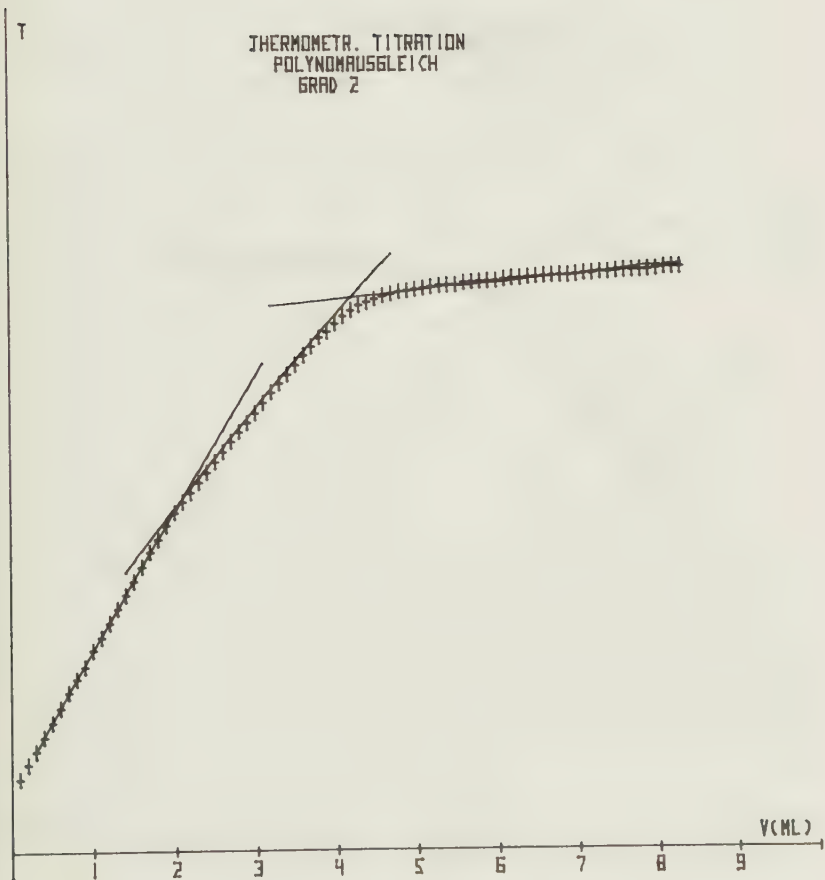


Abb. 16: Simultantitrationskurve mit
berechneten Polynomen 2. Grades

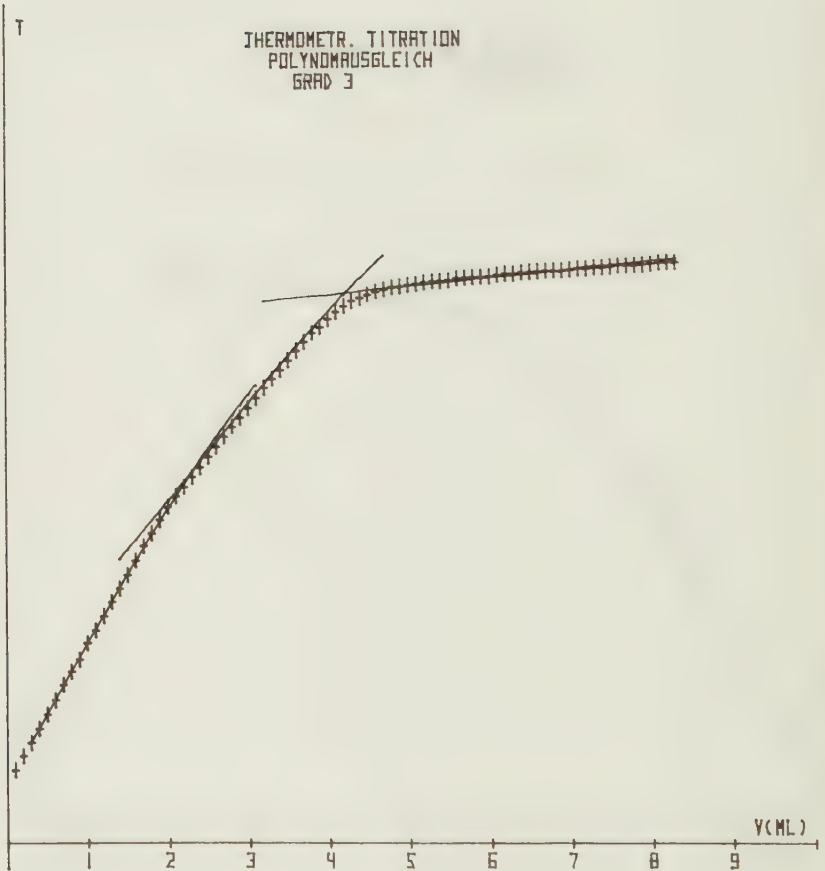


Abb. 17: Simultantitrationskurve mit
berechneten Polynomen 3. Grades

6. Das Verfahren nach Meites und McCullough

6.1. Grundlagen des Programms Meites

L. Meites und J.G. McCullough entwickelten eine Methode, die allgemein gültig sein soll zur Auswertung linearisierbarer Titrationskurven [16]. Sie testeten sie an photometrischen, amperometrischen und konduktometrischen Daten. Dabei versuchten sie die Genauigkeit des herkömmlichen graphischen Verfahrens zu verbessern, indem sie eine Kombination aus graphischer und rechnerischer Auswertung bildeten. Da auch thermometrische Titrationskurven linearisierbare Kurven liefern, versuchte ich das Verfahren zu ihrer Auswertung anzuwenden und wandelte es so ab, daß möglichst alle Operationen vom Rechner ausgeführt werden können.

Folgendes Prinzip liegt der Auswertung zugrunde:

Man sucht sich zunächst einen Näherungswert für den Äquivalenzpunkt. Dann wählt man eine gerade Anzahl von Meßpunkten aus. Diese müssen so angeordnet sein, daß jeweils rechts und links vom Äquivalenzpunkt gleich viele Werte liegen. Man bestimmt dann Geraden durch den ersten und zweiten Punkt sowie durch den letzten und vorletzten und ermittelt den Schnittpunkt dieser Geraden als eine Näherung VEP_1 des Äquivalenzpunktes. Im nächsten Schritt werden Geraden durch den ersten und dritten sowie letzten und drittletzten Punkt gelegt und daraus der nächste Näherungswert VEP_2 für den Äquivalenzpunkt bestimmt (Abb. 18). Dieses führt man Punkt für Punkt weiter fort, bis man $(n/2-1)$ Werte für VEP gefunden hat und alle n Meßpunkte berücksichtigt worden sind.

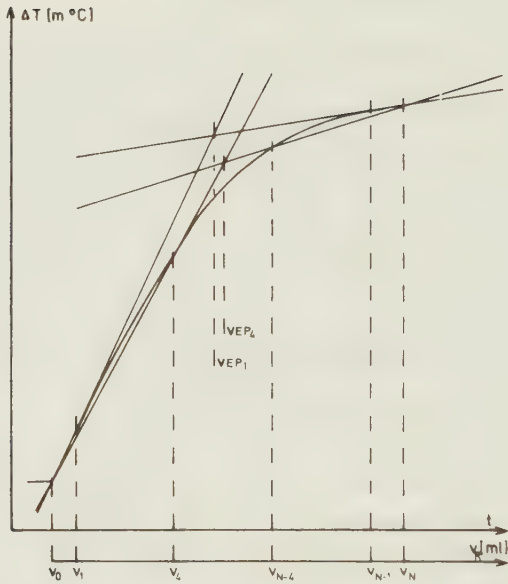


Abb. 18: Ermittlung der VEP-Werte

Diese Werte von VEP werden nun gegen v graphisch aufgetragen. Im Idealfall würde man eine horizontale Gerade erhalten. In der Praxis weichen die Werte aber von der Horizontalen ab. Man berechnet nun die "beste" Gerade durch die VEP-Werte und sucht den Schnittpunkt dieser Geraden mit der Geraden $VEP = v$ und erhält damit den Äquivalenzpunkt (Abb. 19).

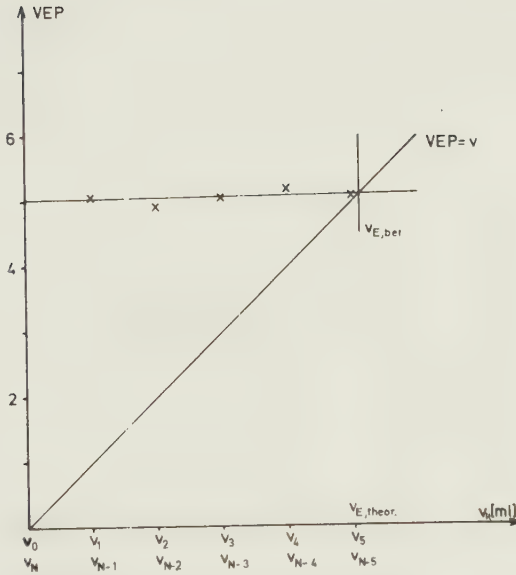


Abb. 19: Ermittlung des Endpunktes aus den VEP-Werten

6.2. Beschreibung des Programms Meites

Ausgehend von einem Näherungswert $N1$ für den Äquivalenzpunkt berechnet das Programm die Anzahl der Meßpunkte, die zur Auswertung herangezogen werden. Der erste Punkt wird mit 1 bezeichnet, der letzte mit $2 \cdot N1 - 1$. Nun werden die Geraden durch jeweils zwei Meßpunkte vor und hinter dem Äquivalenzpunkt gelegt und die Schnittpunkte zweier entsprechender Geraden bestimmt.

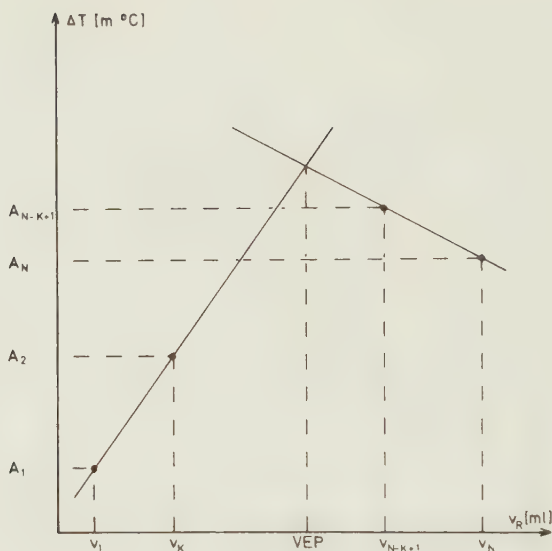


Abb. 20: Geraden zur Endpunktbestimmung nach Meites

Für die Gerade $A(v)$ durch die Punkte (v_1, A_1) und (v_K, A_K) gilt:

$$A(v) = A_1 + m_K (v - v_1)$$

wobei

$$m_K = (A_K - A_1)/(v_K - v_1)$$

Für die Gerade $A'(v)$ durch (v_N, A_N) und (v_{N-K+1}, A_{N-K+1}) gilt entsprechend:

$$A'(v) = A_N + m'_K (v - v_N)$$

mit

$$m'_K = (A_{N-K+1} - A_N)/(v_{N-K+1} - v_N)$$

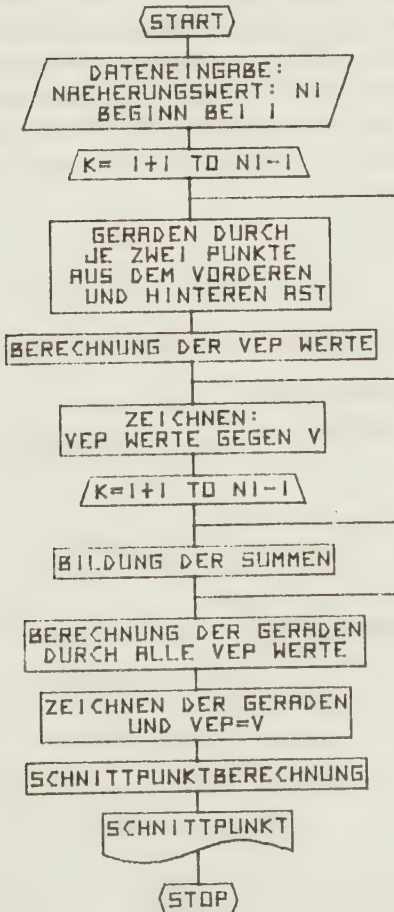
Für den Schnittpunkt der beiden Geraden gilt dann:

$$A(v) = A'(v)$$

und

$$v = VEP = v_{N-K+1}$$

Diese Schnittpunkte werden im Feld V gespeichert. Das Programm sieht die Möglichkeit vor, diese Daten graphisch aufzutragen. Über die bereits beschriebene Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme wird dann die beste Gerade berechnet, die die VEP-Werte miteinander verbindet. Anschließend wird der Schnittpunkt mit der Geraden $VEP = v$ bestimmt.



6.3. Diskussion

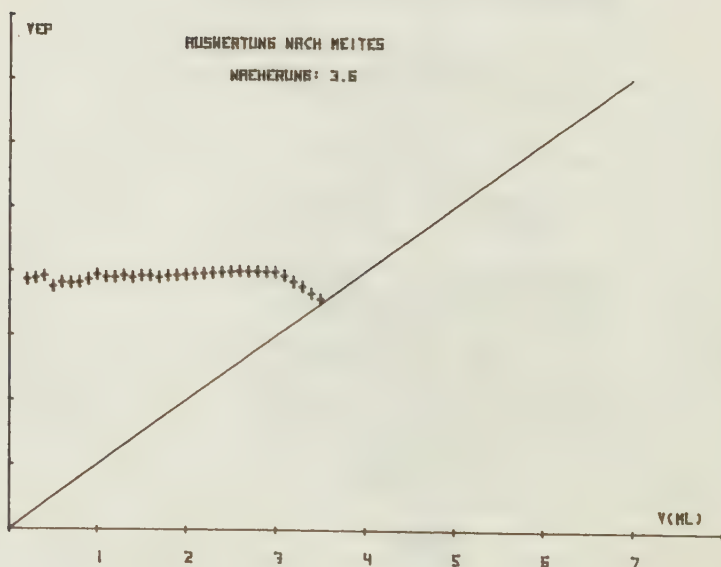
Die Genauigkeit der nach diesem Verfahren zu erzielenden Ergebnisse ist abhängig von zwei Faktoren:

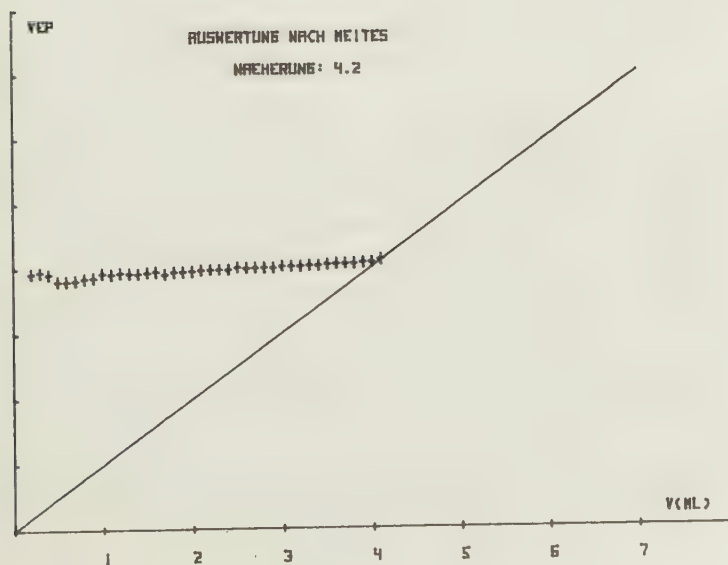
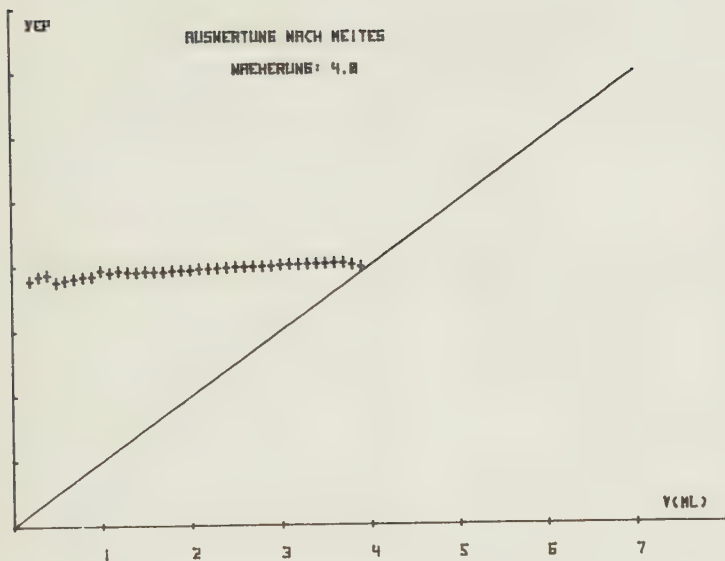
1. Von der Lage des ersten Meßwertes

Der erste zur Auswertung herangezogene Meßwert muß am Beginn der Titrationskurve liegen. Es ist nicht ratsam, mit späteren Daten die Auswertung zu beginnen.

2. Von der Genauigkeit der ersten Näherung

Nur wenn der erste Näherungswert für den Äquivalenzpunkt relativ genau ist, können gute Ergebnisse erzielt werden. Ich habe die Abhängigkeit des Verfahrens vom ersten Näherungswert ausführlich untersucht. Auf den folgenden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, wie der Verlauf der VEP-Werte bei schlechten Näherungen vom idealen horizontalen Verlauf abweicht.





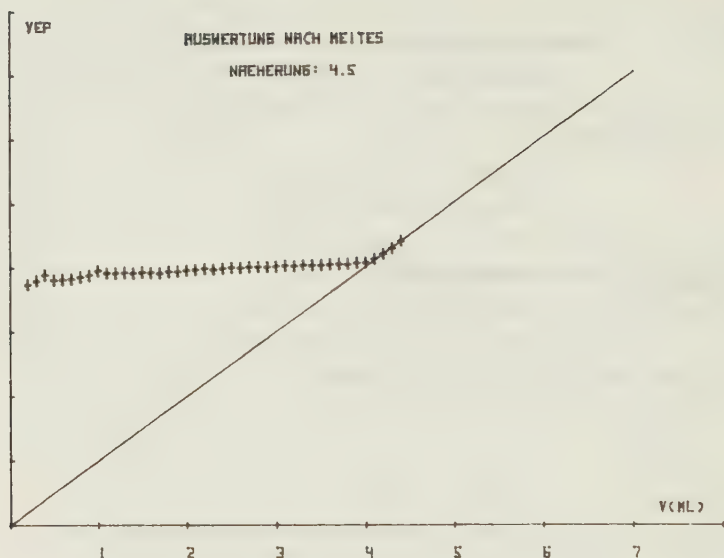


Abb. 21 - 24: Verlauf der VEP-Werte in Abhängigkeit vom Näherungswert

Ich versuchte, die Ergebnisse zu verbessern, indem ich den zunächst berechneten Endpunkt als bessere Näherung betrachtete und damit das Verfahren wiederholte. Da aber bei schlechten Näherungswerten die berechneten Endpunkte kaum besser waren, teilweise sogar schlechter, konnte auf diese Weise keine Verbesserung des Verfahrens erzielt werden. Deshalb ließ ich die letzten Werte beim Geradenausgleich unberücksichtigt und untersuchte, wie sich die Ergebnisse dadurch veränderten. Wie Tabelle 2 zeigt, lassen sich auf diese Weise tatsächlich auch für schlechte Näherungswerte sehr gute Ergebnisse erzielen. Insbesondere wird deutlich, daß die Resultate weniger stark streuen und somit die Reproduzierbarkeit des Verfahrens in Abhängigkeit von der ersten Näherung steigt.

Tab. 1: Abweichung des Endpunktes in Abhängigkeit vom Näherungswert und der Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Meßwerte (theoretischer Endpunkt: 4.0ml).

Näherung (ml)	erster Meßwert (ml)	letzter Meßwert (ml)	Endpunkt (ml)
3.6	0.1	7.3	3.92
3.7	0.1	7.5	3.96
3.8	0.1	7.7	4.03
3.9	0.1	7.9	4.05
4.0	0.1	8.1	4.08
4.1	0.1	8.3	4.09
4.2	0.1	8.5	4.08
4.3	0.1	8.7	4.10
4.4	0.1	8.9	4.10
4.5	0.1	9.1	4.14

Tab. 2: Endpunkt in Abhängigkeit vom Näherungswert, bei der Berechnung von VE1 bis VE5 bleiben jeweils die letzten eins bis fünf VEP-Werte beim Geradenausgleich unberücksichtigt.

Näherung	VE1	VE2	VE3	VE4	VE5
3.7	3.946	3.963	4.012	4.033	4.048
3.8	4.001	4.029	4.050	4.063	4.071
3.9	4.010	4.024	4.033	4.039	4.040
4.0	4.037	4.045	4.050	4.053	4.056
4.1	4.066	4.071	4.075	4.078	4.081
4.2	4.079	4.073	4.073	4.074	4.077
4.3	4.063	4.070	4.062	4.059	4.059
$\bar{x}$	4.032	4.042	4.051	4.057	4.062
s	1.234	0.621	0.550	0.415	0.375

Dieses Verfahren ist prinzipiell geeignet, eine weitaus größere Zahl von Titrationsdaten auswerten zu können als das Verfahren Polynomausgleich. Leider liegt hier das Hauptproblem darin, Näherungswerte zu finden. Soweit sich mit Hilfe eines Geraden- oder Polynomausgleichs Ergebnisse erzielen lassen, können diese als Näherungen eingesetzt werden. Für alle übrigen Fälle muß auf andere Weise ein solcher Wert gefunden werden.

6.4. Anwendung des Programms Meites auf Simultantitrationen

Bei Simultantitrationen sollte man erwarten, daß zumindest für den ersten Äquivalenzpunkt das Verfahren ohne Einschränkung anwendbar ist. Natürlich sind Grenzen gesetzt durch die Anzahl der Meßpunkte, denn es ist kaum möglich, bei weniger als zehn VEP-Werten und schlechten Näherungswerten für den Äquivalenzpunkt einen Geradenausgleich mit zufriedenstellenden Ergebnissen durchzuführen. Problematischer ist die Auswertung des zweiten Endpunktes. Betrachtet man den Verlauf der VEP-Werte in den folgenden Kurven, so ist klar zu erkennen, daß die entsprechende Gerade keinen horizontalen Verlauf nimmt (Abb. 25, 26). Überhaupt scheint es nicht sinnvoll zu sein, diesen Kurvenverlauf als Gerade zu beschreiben. Um so erstaunlicher ist es dagegen, daß trotzdem gute Werte erzielt werden können. Die Genauigkeit ist allerdings geringer als bei einfachen Kurven, und vor allem steigt die Abhängigkeit von der Genauigkeit des Näherungswertes. Selbst wenn man auch hier die letzten VEP-Werte nicht berücksichtigt, streuen die Ergebnisse stark. In Tabelle 3 ist anhand eines Beispiels die Abweichung ersichtlich.

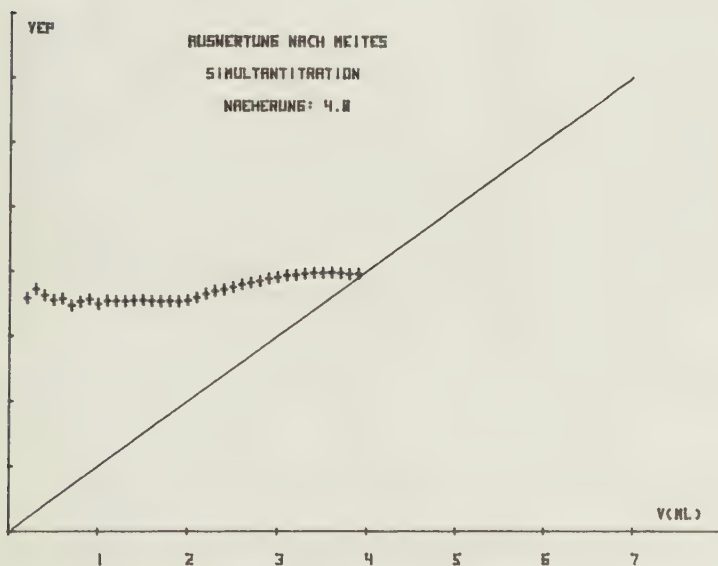
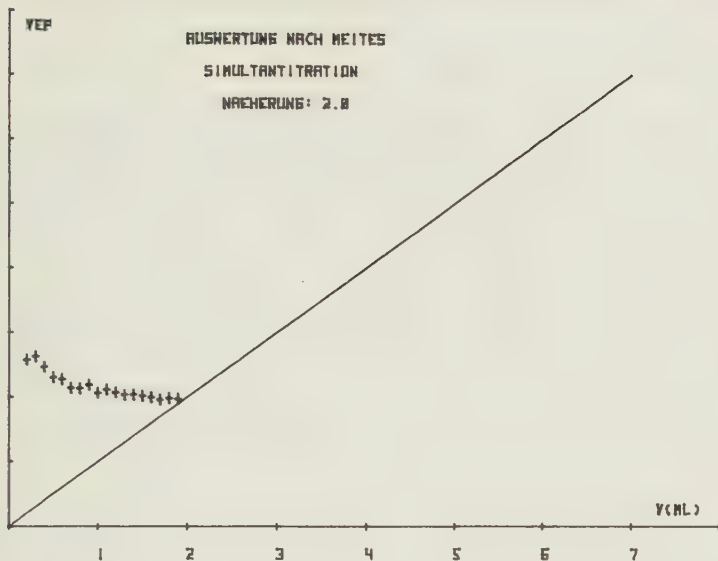


Abb. 25 und 26: Verlauf der VEP-Werte bei
Simultantitrationen

Tab. 3: Auswertung einer Simultantitration

1. Endpunkt: $V_{E,1} = 2,0$ ml

Näherung	VE1	VE2	VE3	VE4	VE5
1.7	1.818	1.683	1.916	1.939	1.937
1.8	1.919	1.950	1.984	1.983	1.989
1.9	1.945	1.968	1.967	1.980	1.970
2.0	1.932	1.925	1.926	1.912	1.910
2.1	1.914	1.895	1.876	1.864	1.845
2.2	1.942	1.908	1.882	1.860	1.838
2.3	2.027	1.994	1.964	1.939	1.918
$\bar{x}$	1.926	1.932	1.931	1.925	1.915
s	3.181	2.095	2.194	2.587	3.018

2. Endpunkt: $V_{E,2} = 4,0$ ml

Näherung	VE1	VE2	VE3	VE4	VE5
3.7	3.794	3.808	3.817	3.815	3.802
3.8	3.919	3.937	3.946	3.945	3.934
3.9	3.949	3.955	3.954	3.945	3.927
4.0	3.995	3.995	3.989	3.977	3.958
4.1	4.098	4.102	4.099	4.091	4.082
4.2	3.930	3.911	3.890	3.869	3.847
4.3	4.700	4.758	4.826	4.907	5.000
$\bar{x}$	4.055	4.067	4.075	4.078	4.079
s	7.367	7.808	8.410	9.204	10.197

7. Auswertung über die Hyperbelfunktion

7.1. Grundlagen

Zur Approximation von Meßdaten können außer Geraden und Polynomen auch andere Funktionen herangezogen werden, z.B. Kegelschnitte. A. Langer und D.P. Stevenson beschrieben ein graphisches Verfahren zur Auswertung linearisierbarer Titrationskurven, das davon ausgeht, daß die Meßdaten durch eine Hyperbel beschrieben werden können und der Schnittpunkt ihrer Asymptoten den Äquivalenzpunkt darstellt [17].

Am Beispiel einer einfachen Fällungstitation sollen die Grundlagen beschrieben werden.



Zur Vereinfachung sollen folgende Voraussetzungen gelten:

1. Die Löslichkeit des Niederschlages ist im Verlauf der Titration stets gleich und der gelöste Anteil vollständig dissoziiert.
2. Das Volumen ist konstant oder das Meßsignal volumenkorrigiert.
3. A^{n+} wird vorgelegt, mit B^{n-} wird titriert.
4. Die Aktivitätskoeffizienten sind gleich eins zu setzen.

Das Meßsignal wird mit T bezeichnet, die Anfangskonzentration von A^{n+} mit A_0 , die jeweils zugesetzte Menge an B^{n-} mit B_x und die Menge AB, die gebildet wird, mit p. Wenn L das Löslichkeitsprodukt von AB ist, dann gilt:

$$[A^{n+}] \cdot [B^{n-}] = L \quad (2)$$

Gemessen wird T in Abhängigkeit von den Konzentrationen $[A^{n+}]$ und $[B^{n-}]$.

$$T = k_a [A^{n+}] + k_b [B^{n-}] \quad (3)$$

wobei k_a und k_b Proportionalitätskonstanten sind. Wenn

$$B_x \leq \frac{L}{A_0}$$

dann ist $p = 0$ (4)

und $T = k_a \cdot A_o + k_b \cdot B_x$

Wenn $B_x \geq \frac{L}{A_o}$

gilt: $(A_o - p) (B_x - p) = L$ (5)

und $T = k_a (A_o - p) + k_b (B_x - p)$ (6)

Durch Auflösen von Gleichung (5) nach p und Einsetzen in Gleichung (6) erhält man folgenden Ausdruck, in dem T als Funktion von B_x auftritt.

$$T = \frac{k_a - k_b}{2} (A_o - B_x) + \frac{k_a + k_b}{2} \sqrt{(A_o - B_x)^2 + 4L} \quad (7)$$

Diese Gleichung beschreibt die Titrationskurve. Der Äquivalenzpunkt ist gegeben durch die Bedingung: $A_o = B_x$

$$T = (k_a + k_b) \sqrt{L} \quad (8)$$

Durch Umformen von Gleichung (7) erhält man:

$$[T - k_a(A_o - B_x)] [T - k_b(A_o - B_x)] = (k_a + k_b)^2 L \quad (9)$$

und durch Multiplizieren:

$$T^2 - k_a \cdot k_b \cdot B_x^2 + (k_a - k_b) \cdot T \cdot B_x + (k_b A_o - k_a A_o) T + 2 k_a k_b B_x - k_a k_b A_o^2 - (k_a + k_b)^2 \cdot L = 0$$

Dies ist eine Kegelschnittgleichung der allgemeinen Form:

$$ax^2 + 2bxy + cy^2 + 2dx + 2ey + f = 0$$

Dabei handelt es sich hier um eine Hyperbel mit den Asymptoten:

$$T = k_a (A_o - B_x)$$

$$T = -k_b (A_o - B_x)$$

Die Asymptoten schneiden sich bei $A_0 = B_x$. Dies sind die Bedingungen für den Äquivalenzpunkt.

Ausgehend von dieser Grundlage verallgemeinerte ich das Verfahren, indem ich jede Titrationskurve als Hyperbel approximierte und den Schnittpunkt ihrer Asymptoten als Endpunkt bestimmte.

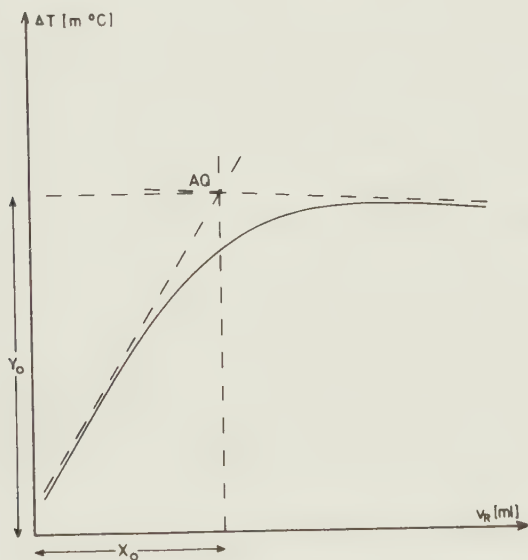


Abb. 27: Darstellung einer Titrationskurve als Hyperbel und Lage des Endpunktes als Asymptotenschnittpunkt

Faßt man eine Titrationskurve als eine im Koordinationssystem gedrehte und verschobene Hyperbel auf, so muß man, um die Koordinaten des Endpunktes bestimmen zu können, eine Koordinatentransformation durchführen, und zwar so, daß der Äquivalenzpunkt im Ursprung des Koordinatensystems liegt. Aus Abb. 27 wird ersichtlich, daß der Äquivalenzpunkt gegenüber dem Ursprung um x_0 in x-Richtung und um y_0 in y-Richtung verschoben

ben ist. Es gilt daher für die neuen Koordinaten:

$$\bar{x} = x - x_0$$

$$\bar{y} = y - y_0$$

Aus der allgemeinen Kegelschnittgleichung

$$ax^2 + 2bxy + cy^2 + 2dx + 2ey + f = 0 \quad (10)$$

ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} a(\bar{x} + x_0)^2 + 2b(\bar{x} + x_0)(\bar{y} + y_0) + c(\bar{y} + y_0)^2 \\ + 2d(\bar{x} + x_0) + 2e(\bar{y} + y_0) + f = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Durch Multiplizieren erhält man:

$$\begin{aligned} a\bar{x}^2 + 2b\bar{x}\bar{y} + c\bar{y}^2 + (2ax_0 + 2by_0 + 2d)\bar{x} \\ + (2bx_0 + 2cy_0 + 2e)\bar{y} + f^* = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Die Hyperbel ist in dem neuen Koordinatensystem nur noch gedreht, nicht mehr verschoben. Allgemein hat eine solche Hyperbel die Form:

$$a'x^{*2} + b'y^{*2} + c'x^*y^* + f^* = 0 \quad (13)$$

Hier treten lediglich quadratische, gemischte und konstante Glieder auf. Die Koeffizienten von x^* und y^* sind gleich Null. Unter dieser Voraussetzung kann man aus Gleichung (12) die Koordinaten x_0 und y_0 berechnen.

$$2ax_0 + 2by_0 + 2d = 0 \quad (14)$$

$$2bx_0 + 2cy_0 + 2e = 0 \quad (15)$$

$$x_0 = \frac{be - cd}{ac - b^2} \quad (16)$$

$$y_0 = \frac{bd - ae}{ac - b^2} \quad (17)$$

Wenn man die Koeffizienten der Hyperbel kennt, kann man die Koordinaten des Äquivalenzpunktes berechnen [18] .

7.2. Aufstellen der Matrix

Eine Hyperbelfunktion kann durch folgende, allgemeine Kegelschnittgleichung beschrieben werden, wobei F die Abweichung der praktischen Meßdaten von der theoretischen Kurve bezeichnet:

$$F = ax^2 + 2bxy + cy^2 + 2dx + 2ey + f$$

Bei theoretischen Kurven ist $F = 0$. Praktisch ergibt sich aber ein von Null abweichender Wert, da immer irgendwelche Meßfehler auftreten. Wenn die Fehlerquadratsumme minimal ist, erhält man die Funktionsgleichung, die den Verlauf der Kurve am besten beschreibt. Es wird dazu nach allen Parametern partiell differenziert und das Gleichungssystem gelöst. Zur Differentiation muß die Kettenregel angewandt werden.

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2 \quad \sum Fx^2 = 0 \Rightarrow \sum Fx^2 = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2 \quad \sum F2xy = 0 \Rightarrow \sum Fxy = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial c} = 2 \quad \sum Fy^2 = 0 \Rightarrow \sum Fy^2 = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial d} = 2 \quad \sum F2x = 0 \Rightarrow \sum Fx = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial e} = 2 \quad \sum F2y = 0 \Rightarrow \sum Fy = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial f} = 2 \quad \sum F = 0 \Rightarrow \sum F = 0$$

Es entsteht zunächst ein homogenes Gleichungssystem, das so nicht lösbar ist. Um das Gleichungssystem inhomogen und damit

lösbar zu machen, setzt man den Parameter f o.B.d.A willkürlich gleich -1 . Das zu bestimmende Gleichungssystem sieht dann folgendermaßen aus:

$$ax^4 + 2bx^3y + c x^2y^2 + 2dx^3 + 2ex^2y = x^2$$

$$ax^3y + 2bx^2y^2 + c xy^3 + 2dy^2y + 2exy^2 = xy$$

$$ax^2y^2 + 2bxy^3 + c y^4 + 2dxy^2 + 2ey^3 = y^2$$

$$ax^3 + 2bx^2y + c xy^2 + 2dx^2 + 2exy = x$$

$$ax^2y + 2bxy^2 + cy^3 + 2dxy + 2ey^2 = y$$

In Matrixschreibweise:

	$\begin{matrix} b^* \\ \hline 2b \end{matrix}$	c	$\begin{matrix} d^* \\ \hline 2d \end{matrix}$	$\begin{matrix} e^* \\ \hline 2e \end{matrix}$	
Σx^4	Σx^3y	Σx^2y^2	Σx^3	Σx^2y	Σx^2
Σx^3y	Σx^2y^2	Σxy^3	Σx^2y	Σxy^2	Σxy
Σx^2y^2	Σxy^3	Σy^4	Σy^2	Σy^3	Σy^2
Σx^3	Σx^2y	Σxy^2	Σx^2	Σxy	Σx
Σx^2y	Σxy^2	Σy^3	Σxy	Σy^2	Σy

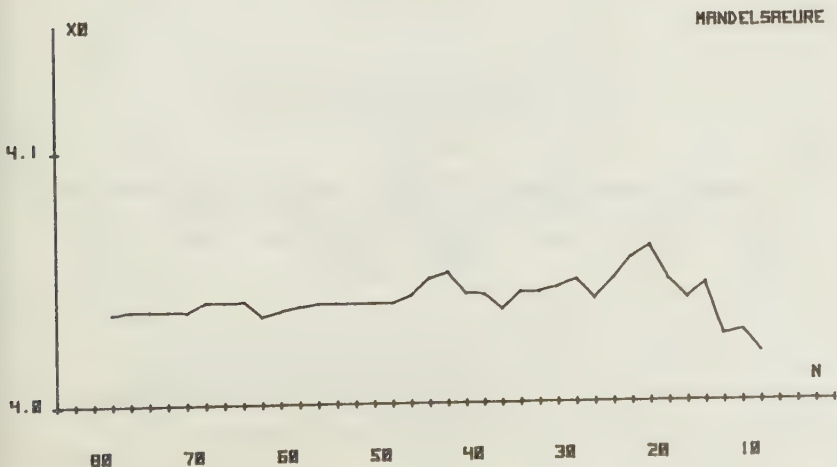
Für x_0 gilt dann:

$$x_0 = \frac{b^* \cdot e^* / 4 - c \cdot d^* / 2}{a \cdot c + b^{*2} / 4}$$

7.3. Diskussion

Bei ausführlichen Untersuchungen der Auswertung über die Hyperbel konnte ich feststellen, daß dieses Verfahren die besten Ergebnisse liefert, wenn nur mit wenigen Meßpunkten aus dem Bereich der Krümmung gerechnet wird. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den früher beschriebenen Verfahren. Die Überlegenheit zeigt sich besonders bei stark gekrümmten Kurven. Auch können Simultantitrationen ohne Einbuße an Genauigkeit damit ausgewertet werden. Die Abb. 28 bis 30 zeigen, wie sich die Lage der berechneten Äquivalenzpunkte verändert, wenn die Anzahl der zur Auswertung herangezogenen Meßpunkte verringert wird.

Eine weitere Verbesserung des Ergebnisses konnte dadurch erzielt werden, daß die Meßpunkte aus dem vorderen und hinteren Ast unsymmetrisch angeordnet wurden. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Hyperbeln in Bezug auf die Winkelhalbierenden ihrer Asymptoten symmetrisch sind; d.h., die Krümmung der beiden Äste ist gleich groß. Bei einer praktischen Titrationskurve ist dies jedoch nicht der Fall. Der vordere Teil der Kurve ist immer stärker gekrümmt als der hintere. Diese Unsymmetrie kann eben durch unterschiedliche Datendichte für die beiden Äste berücksichtigt werden. Aus einer Reihe von Untersuchungen an praktischen Datensätzen verschiedener Typen fand ich, daß man die besten Ergebnisse erhält, wenn man mit neun oder elf Meßpunkten rechnet, wobei aus dem vorderen Ast zwei Punkte mehr als aus dem hinteren herangezogen werden sollten.



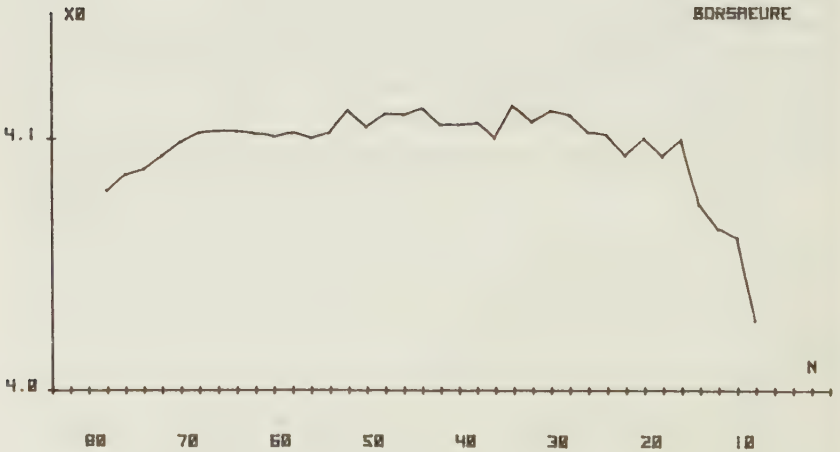


Abb. 28 - 30: Endpunkt in Abhängigkeit
 von der Anzahl der zur Aus-
 wertung herangezogenen Daten
 V_E theoret. = 4.0

7.4. Beschreibung des Programms Hyperbel

Das Hauptprogramm beginnt nach der Dateneingabe mit der Berechnung der Hyperbel über den gesamten Messbereich. Der daraus erhaltene Endpunkt wird als Näherung betrachtet und dient als Grundlage für die weiteren Hyperbelberechnungen mit neun bzw. elf Meßwerten und unsymmetrischer Anordnung. Alle Asymptotenschnittpunkte werden als Näherung für die Auswertung nach Meites eingesetzt.

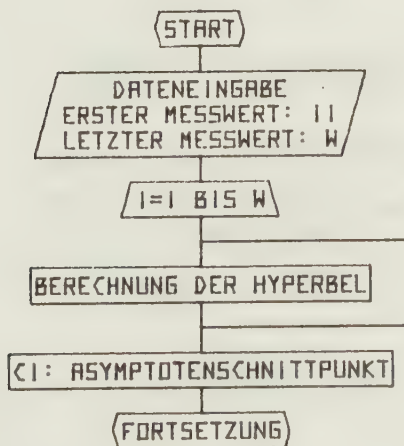
Das Programm verfügt über zwei Unterprogramme.

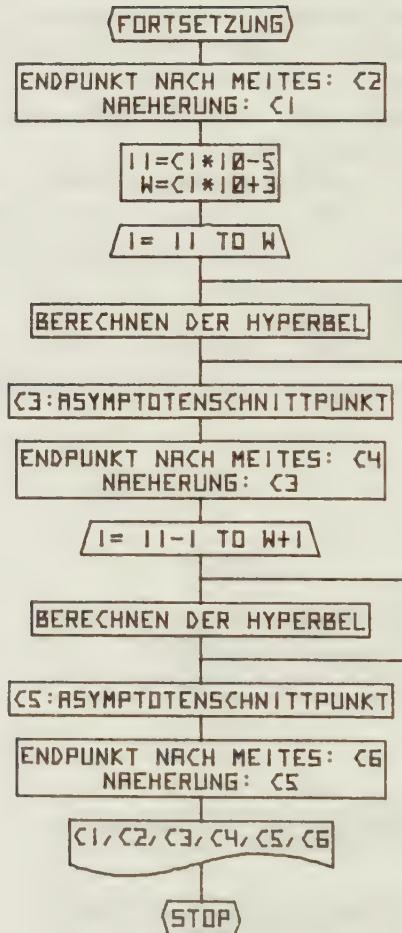
1. Unterprogramm Hyperbel

In diesem Programmteil werden die Koeffizienten der Hyperbel nach den im letzten Kapitel beschriebenen Grundlagen berechnet. Anschließend wird aus den Koeffizienten der Asymptotenschnittpunkt bestimmt.

2. Unterprogramm Meites

Der als Asymptotenschnittpunkt ermittelte Endpunkt wird als Näherung zur Berechnung des Äquivalenzpunktes nach Meites eingesetzt.





7.5. Anwendung des Hyperbelverfahrens auf Simultantitrationen

Wie bereits früher erwähnt, bietet sich die Auswertung der Meßdaten über die Approximation als Hyperbel auch für die Auswertung von Simultantitrationen an. Dabei stellt sich jedoch das Problem, daß auf irgendeine Weise zunächst Näherungswerte für die Endpunkte bestimmt werden müssen, denn eine Simultantitrationskurve kann nicht über ihren gesamten Verlauf durch eine Hyperbel beschrieben werden. Für jeden Bereich müssen eine eigene Hyperbel und deren Asymptotenschnittpunkt bestimmt werden. Dazu muß man zunächst die Werte kennen, die den Bereich der zur Approximation herangezogenen Daten voneinander abgrenzen.

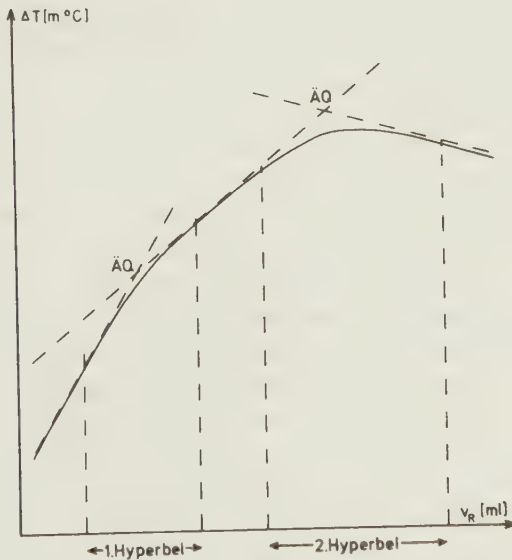


Abb. 31: Endpunktbestimmung einer Simultantitration mit Hilfe von Hyperbeln

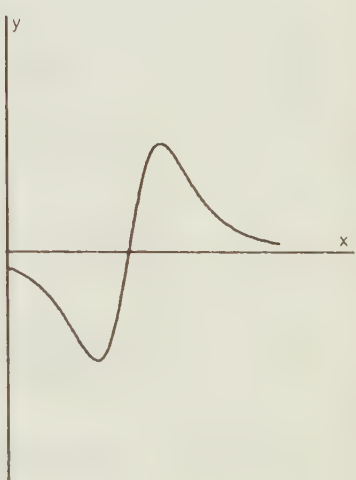
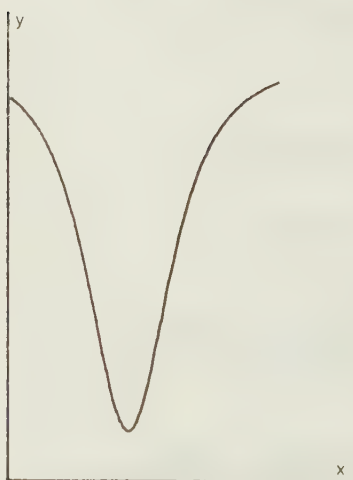
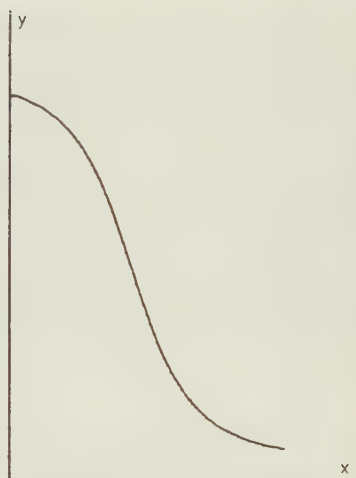
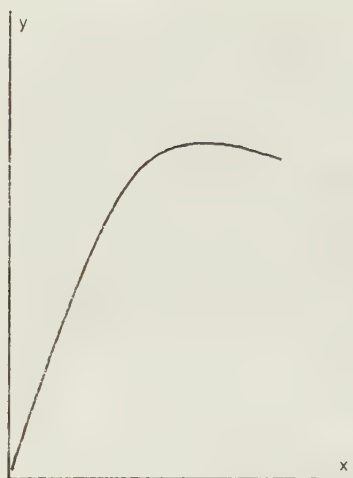


Abb. 32 - 35: Hyperbelfunktion sowie
ihre erste bis 3. Ableitung

Natürlich liegt der Gedanke nahe, die graphisch ermittelten Endpunkte als Näherungswerte anzunehmen. Da aber gerade bei Simultantitrationen die graphische Auswertung außerordentlich problematisch wird und sie außerdem relativ arbeitsaufwendig ist, mußte ich eine Möglichkeit finden, rechnerisch solche Näherungswerte zu finden.

Dabei lieferten folgende Überlegungen die Grundlage zu einem brauchbaren Verfahren:

Betrachtet man eine einfache thermometrische Titrationskurve und ihre Ableitungen, so stellt man fest, daß die erste Ableitung in ihrem Verlauf eine gewisse Ähnlichkeit mit potentiometrischen Kurven aufweist und daß der Äquivalenzpunkt auch hier in etwa dem Wendepunkt der Kurve entspricht. Dementsprechend zeigt die zweite Ableitung am Endpunkt der Titration einen Extremwert und die dritte Ableitung eine Nullstelle (Abb. 32 - 35). Zenchelsky beschrieb ein Gerät, das die Kurven zeitabhängig differenzierte und wertete über das Maximum der zweiten Ableitung aus [19]. Anscheinend waren die Ergebnisse jedoch zu ungenau, denn man verfolgte diese Art der Auswertung nicht weiter. Falls es aber gelingt, die Titrationskurve durch eine Funktion zu beschreiben, so müßte es möglich sein, über die Nullstelle der dritten Ableitung zumindest einen Näherungswert für den Endpunkt zu finden.

Um die Richtigkeit dieser Überlegungen zu prüfen, wählte ich zunächst eine einfache Titrationskurve, die durch eine Hyperbelfunktion gut beschrieben werden kann.

7.6. Differenzierung der Hyperbelfunktion

Bei einer Hyperbel handelt es sich um eine implizite Funktion, die sowohl in x als auch in y quadratische Glieder aufweist.

$$F(x,y) = 0$$

$$ax^2 + bxy + cy^2 + dx + ey + f = 0$$

Die erste Ableitung dieser Funktion (nach x) lautet nach den Regeln des impliziten Differenzierens [20] :

$$2ax + by + bxy' + 2cy' + d + ey' = 0$$

Nach y' aufgelöst ergibt sich:

$$y'(bx + 2cy + e) = -(2ax + by + d)$$

$$y' = -\frac{2ax + by + d}{bx + 2cy + e}$$

Differenziert man y' weiter nach x , so kann die erste Ableitung wiederum aufgefaßt werden als Quotient zweier impliziter Funktionen u und v :

$$y' = \frac{u}{v}$$

so daß für y'' gilt:

$$y'' = \frac{u'v - v'u}{v^2}$$

$$y'' = -\frac{(2a + by')(bx + 2cy + e) - (b + 2cy')(2ax + by + d)}{(bx + 2cy + e)^2}$$

Zur Berechnung von y'' muß wieder die Quotientenregel angewendet werden, wobei zur Differenzierung des Zählers Produkt- und Summenregel gelten und zur Differenzierung des Nenners die Kettenregel herangezogen werden muß.

$$y'' = \frac{u^*}{v^*}$$

$$u^* = (b + 2cy')(2ax + by + d) - (2a + by')(bx + 2cy + e)$$

$$u^* = (b + 2cy')(2a + by') + 2cy''(2ax + by + d) - (2a + by')(b + 2cy') - by''(bx + 2cy + e)$$

$$v^* = (bx + 2cy + e)^2$$

$$v^* = 2(bx + 2cy + e)(b + 2cy')$$

$$y''' = \frac{u''v'' - v''u''}{v'^2}$$

Zur Bestimmung der Nullstellen der dritten Ableitung genügt es, die Nullstelle der Zählerfunktion zu bestimmen, wenn es sicher ist, daß an derselben Stelle nicht auch die Nennerfunktion gleich Null wird.

Bei der Auswertung mehrerer einfacher Titrationskurven nach diesem Verfahren wurde deutlich, daß es gute Näherungswerte lieferte. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele.

Tabelle 4:

Substanz	theoretischer v_E	berechnet
Mandelsäure	4.0	4.047
	4.0	4.043
4-Nitrophenol	4.0	4.123
	4.0	4.098
	4.0	4.109

Es könnte an dieser Stelle z.B. auch eine Auswertung nach Meites angeschlossen werden. In vielen Fällen jedoch sind die Ergebnisse, die nach diesem Verfahren bestimmt wurden, so gut, daß sich eine weitere Nachberechnung erübrigt.

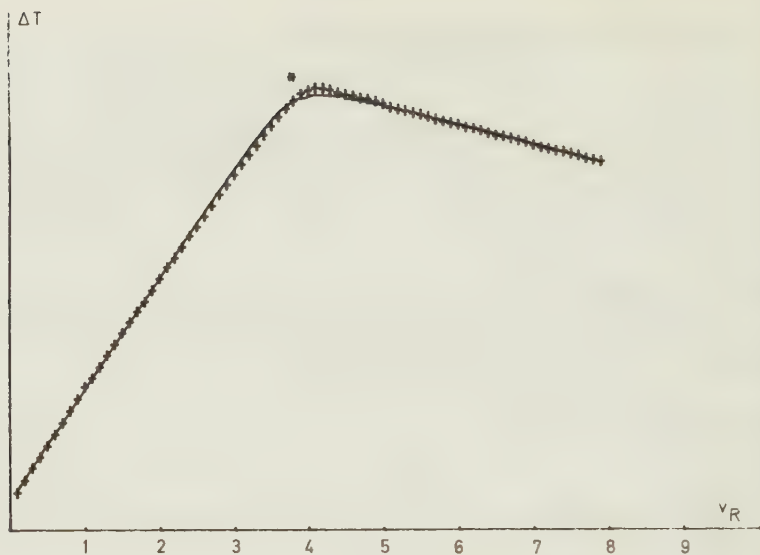


Abb. 36: Meßdaten mit berechneter Hyperbel
über den gesamten Meßbereich (* = Asymp-
totenschnittpunkt)
AQ: 3.476 ml (theoret.: 4,0)

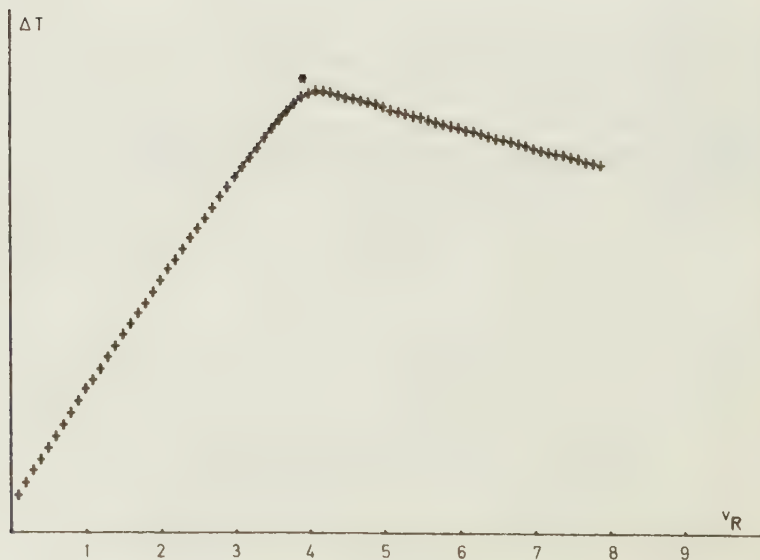


Abb. 37: Derselbe Datensatz mit berechneter
Hyperbel aus wenigen Meßpunkten aus
dem Äquivalenzbereich. AQ: 3.923 ml

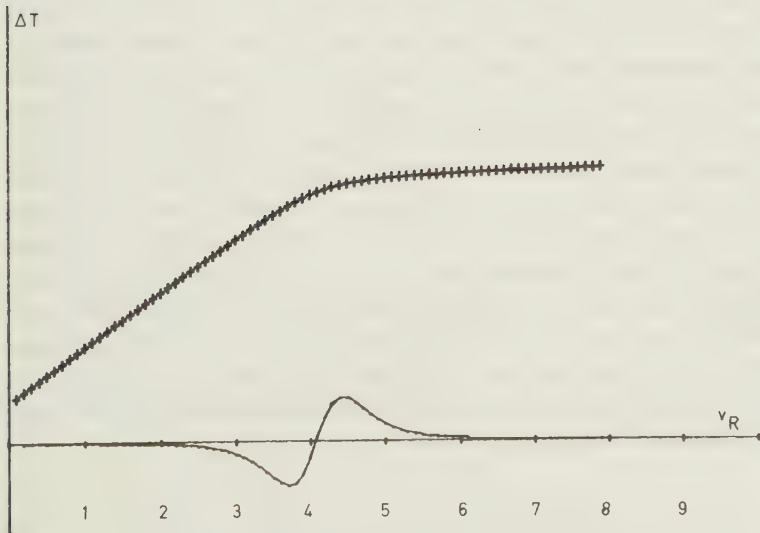
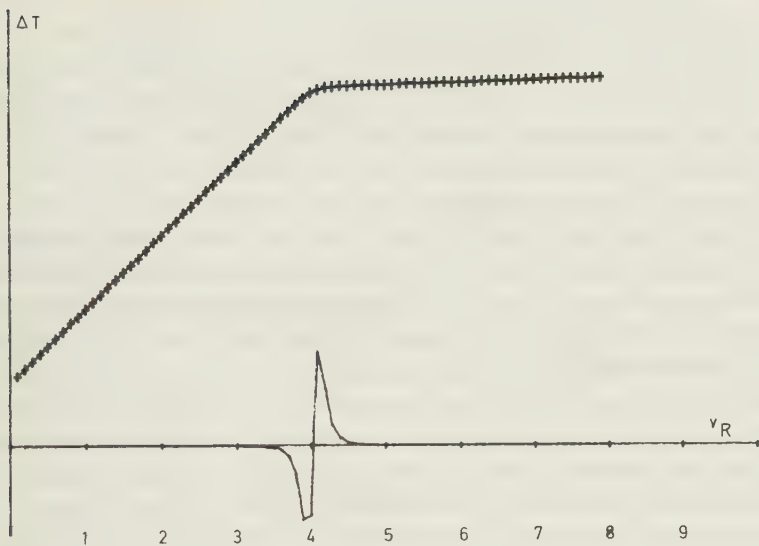


Abb. 38, 39: Titrationskurven mit Hyperbel und dritter Ableitung

8. Anwendung von Spline-Funktionen

8.1. Einführung in die Problematik

Die Approximation der Kurven als Hyperbeln und die anschließende Nullstellensuche der dritten Ableitungen liefert nur für einfache Titrationskurven Näherungswerte. Für Simultantitrationen muß eine Funktion gefunden werden, die den Verlauf der Titrationskurve aus den Meßdaten während der gesamten Reaktion beschreibt. Da mir keine einheitliche mathematische Funktion bekannt ist, die annähernd den Verlauf einer Simultantitrationskurve aufweist, untersuchte ich die Möglichkeit, Spline-Funktionen anzuwenden.

Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem durch eine feste Anzahl von Meßwerten niedriggradige Polynome gelegt werden und zwar derart, daß der Endpunkt des einen Intervalls gleich dem Anfangspunkt des anderen ist. Die so aus Einzelpolynomen zusammengesetzte Gesamtfunktion soll möglichst oft stetig differenzierbar sein. Dies ist eine notwendige Voraussetzung, wenn man einen glatten Kurvenverlauf erhalten will.

Da ich nicht nur eine Funktion suchte, die den Kurvenverlauf beschreibt, sondern auch die Nullstelle der dritten Ableitung dieser Funktion bestimmen wollte, wählte ich zunächst Spline-Funktionen vom Grad fünf. Es ergaben sich aber Schwierigkeiten numerischer Art, die dazu führten, daß die Ableitungen nicht mehr aneinander stießen. Außerdem war der Rechen- und Zeitaufwand für ein Verfahren, das lediglich Näherungswerte liefern sollte, doch recht hoch. Deshalb ging ich dazu über, kubische Spline-Funktionen anzuwenden, wobei ich die Nullstellenbestimmung der dritten Ableitung durch eine numerische Minimumsuche der zweiten Ableitung ersetzte. Hier traten keine numerischen Probleme mehr auf, die Kurven waren stetig differenzierbar miteinander verknüpft, und die Rechenzeit konnte erheblich verkürzt werden.

8.2. Theoretische Grundlagen

n Meßpunkte werden durch $n-1$ kubische, ganzrationale Funktionen interpoliert, wobei der kubische Spline s eine Funktion darstellt, für die gilt:

$$s(x_k) = y_k \quad (1)$$

Jedes kubische Polynom f_k ist in dem Intervall $[x_k, x_{k+1}]$ definiert und in x_k ($k = 2, \dots, n-1$) zweimal stetig differenzierbar mit dem vorangegangenen verknüpft.

y'_k bzw. y''_k sind die Werte der ersten bzw. zweiten Ableitung von s in x_k ($k = 1, \dots, n$). Die kubischen Polynome werden in folgender Form angesetzt:

$$f_k(x) = A_k(x - x_k)^3 + B_k(x - x_k)^2 + C_k(x - x_k) + D_k \quad (2)$$

Nun sind 4 $\cdot$ ($n-1$) Koeffizienten A_k , B_k , C_k und D_k so zu bestimmen, daß die Spline-Bedingungen erfüllt sind.

In einem festen Intervall $[x_k, x_{k+1}]$ gelten für die Funktionswerte sowie ihre ersten und zweiten Ableitungen folgende Bedingungen:

$$y_k = f_k(x_k) = D_k \quad (3)$$

$$y_{k+1} = f_k(x_{k+1}) = A_k \cdot \Delta x_k^3 + B_k \cdot \Delta x_k^2 + C_k \cdot \Delta x_k + D_k \quad (4)$$

$$y'_k = f'_k(x_k) = C_k \quad (5)$$

$$y'_{k+1} = f'_k(x_{k+1}) = 3 \cdot A_k \cdot \Delta x_k^2 + 2 \cdot B_k \cdot \Delta x_k + C_k \quad (6)$$

$$y''_k = f''_k(x_k) = 2B_k \quad (7)$$

$$y''_{k+1} = f''_k(x_{k+1}) = 6 \cdot A_k \cdot \Delta x_k + 2 B_k \quad (8)$$

Durch Auflösen dieser Gleichungen ergeben sich für die Koeffizienten folgende Ausdrücke:

$$A_k = \frac{1}{6\Delta x_k} (y''_{k+1} - y''_k) \quad (9)$$

$$B_k = \frac{1}{2} y''_k \quad (10)$$

$$C_k = \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} - \frac{1}{6} \Delta x_k (y''_{k+1} + 2 y''_k) \quad (11)$$

$$D_k = y_k \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (5) und (11) ergibt sich:

$$y'_k = \frac{\Delta y_k}{\Delta x_k} - \frac{1}{6} \Delta x_k (y''_{k+1} + 2y''_k) \quad (k = 1, \dots, n-1) \quad (13)$$

$$y'_n = \frac{\Delta y_{n-1}}{\Delta x_{n-1}} + \frac{1}{6} \Delta x_{n-1} (2y''_n + y''_{n-1}) \quad (14)$$

Da die Polynome stetig differenzierbar miteinander verknüpft sein sollen, muß gelten:

$$f'_{k-1}(x_k) = f'_k(x_k) \quad (k = 2, \dots, n-1) \quad (15)$$

$$= 3 A_{k-1} \cdot \Delta x_{k-1}^2 + 2 B_{k-1} \Delta x_{k-1} + C_{k-1} = C_k \quad (16)$$

Gibt man als Randbedingungen y'_1 und y'_n für die ersten n Gleichungen vor, so erhält man schließlich n Gleichungen zur Bestimmung der n Unbekannten y''_k . Dieses Gleichungssystem läßt sich mit Hilfe der Matrizenrechnung lösen. Anschließend kann eine numerische Minimumsuche der zweiten Ableitung durchgeführt werden [21].

Das Verfahren liefert gute Näherungswerte für Simultantitrationen und konnte mit Erfolg zur Auswertung herangezogen werden. Die Abb. 40 - 43 zeigen an einigen Beispielen, wie die Meßdaten durch kubische Spline-Funktionen interpoliert werden. Außerdem wird der Verlauf der zweiten Ableitung deutlich.

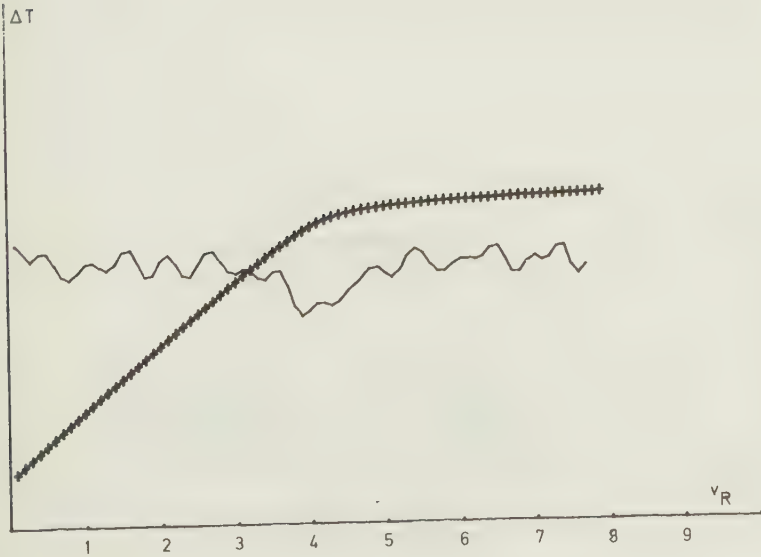
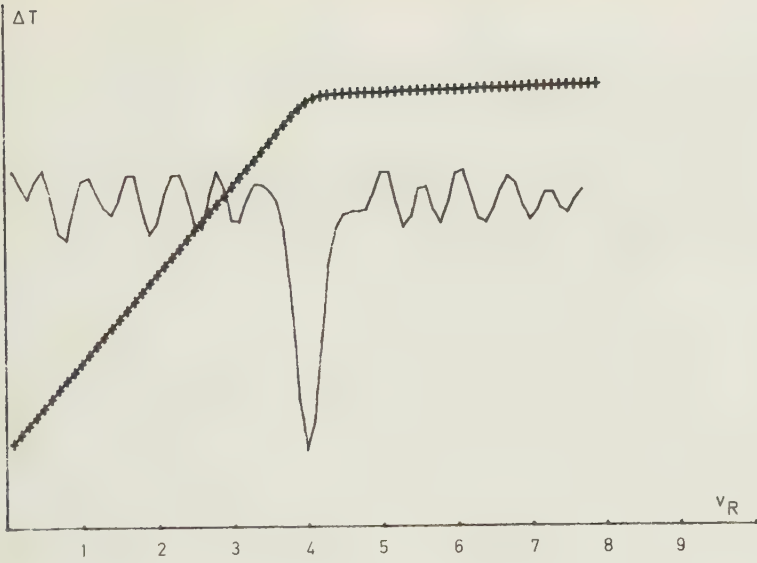


Abb. 40,41: Einfache Titrationskurven, durch kubische Spline interpoliert, und 2. Ableitung

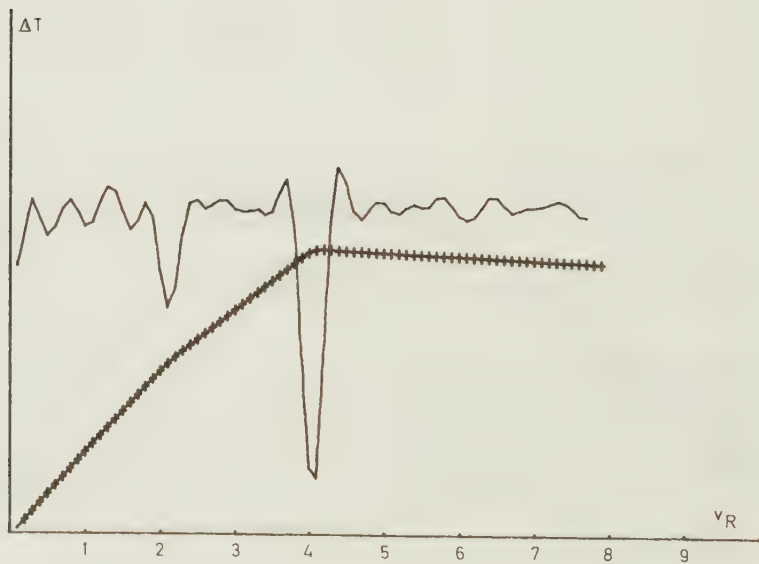
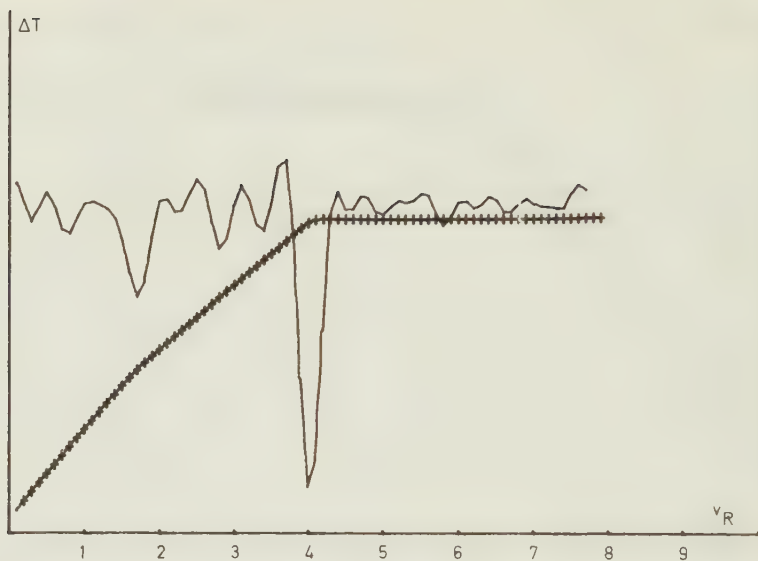
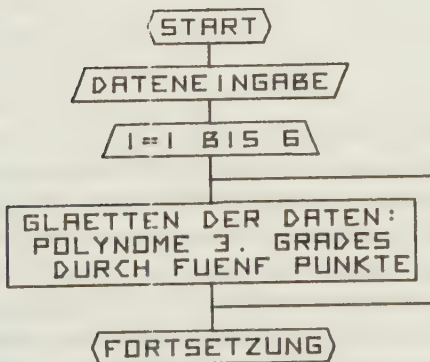


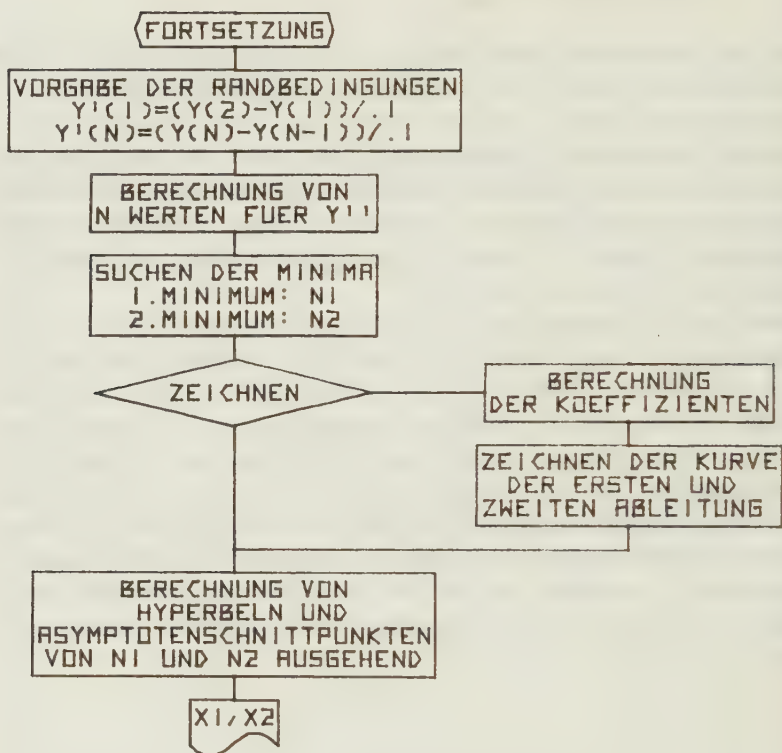
Abb. 42,43: Simultantitrationskurven, durch kubische Spline interpoliert, und Verlauf der 2. Ableitung

8.3. Programmbeschreibung

Da die Berechnung eines kubischen Splines lediglich ein interpolierendes, nicht aber ein approximierendes Verfahren ist, müssen die Meßdaten vor der Interpolation geglättet werden. Hierzu werden durch jeweils fünf Meßpunkte Polynome dritten Grades so gelegt, daß sie sich in vier Meßpunkten überlagern. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Rechenvorganges (Nachiterationen) können die Daten so geglättet werden, daß eine Interpolation möglich ist [15].

Wenn nach der Dateneingabe die Kurve geglättet worden ist, berechnet das Programm die n Werte für y''_k . Daran schließt sich die Minimumsuche der zweiten Ableitung an, wobei die y''_k Werte lediglich der Größe nach sortiert werden und die jeweils gesuchten ein oder zwei kleinsten für die weitere Berechnung herangezogen werden. Ausgehend von diesen Näherungswerten werden zwei Nachberechnungen mit dem Hyperbelverfahren durchgeführt. Dabei werden neun bzw. elf Meßpunkte zur Berechnung der Hyperbeln verwendet. Um die erste und zweite Ableitung zeichnen zu können, müssen die Koeffizienten bestimmt werden.





8.4. Diskussion

Mit diesem Verfahren konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Im Gegensatz zu den aus differenzierten Hyperbeln erhaltenen Werten sind die aus Spline-Funktionen berechneten tatsächlich nur Näherungswerte. Das Programm liefert in der vorliegenden Form als Näherung nur einen Meßwert, der nahe am Äquivalenzpunkt liegt. Jedoch kann nie ein Wert gefunden werden, der weniger als Δx vom nächsten Meßwert entfernt liegt. Es muß also auf jeden Fall eine weitere Berechnung angeschlossen werden.

9. Säure-Base-Titrationen

9.1. Einfache Bestimmungen

Titrationen von Säuren oder Basen gehören zu den am weitest verbreiteten Bestimmungen der quantitativen Analytik [22, 23, 24] . Deshalb unternahm ich zunächst Untersuchungen auf diesem Gebiet. Dabei traten im allgemeinen keine Schwierigkeiten auf. Starke Säuren ließen sich gut bestimmen und wiesen etwa gleich große Wärmetönungen auf. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß hier die Neutralisationsreaktion praktisch die einzig stattfindende und damit Energie umsetzende Reaktion ist. Solvations- oder Dissoziationswärmen oder andere Wärmeeffekte treten nicht auf bzw. sind vernachlässigbar klein.

Bei schwächeren Säuren, wie 4-Nitrophenol oder Borsäure, sind die Wärmetönungen geringer. Ammoniumchlorid setzt so wenig Wärme frei, daß eine Bestimmung nicht mehr möglich ist.

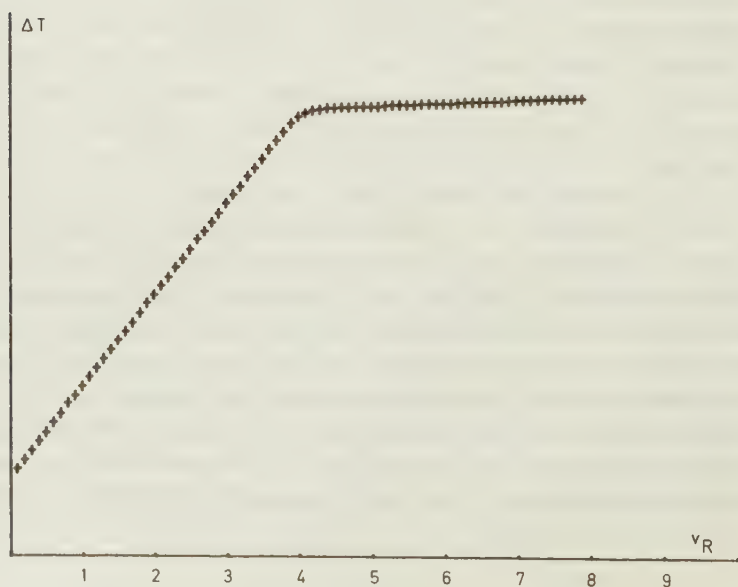
Für meine Untersuchungen wählte ich Mandelsäure ($pK=3.14$), 4-Nitrophenol ($pK=7.15$) und Borsäure ($pK=9.14$). Sie wurden zunächst einzeln bestimmt. Die Kurvenverläufe waren in allen drei Fällen so eindeutig, daß alle beschriebenen Auswerteverfahren angewendet werden konnten.

Es wurden 0.004n Lösungen der Säuren mit 0.1n NaOH bestimmt. Das Anfangsvolumen betrug in allen Fällen 100 ml. Der Äquivalenzpunkt wurde nach 4.0 ml Reagenszusatz erwartet. Untersucht wurde zunächst der Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit. Sie betrug jeweils 0.5 ml/min, 1.0 ml/min oder 1.5 ml/min. Da Neutralisationsreaktionen schnell verlaufen, war nicht zu erwarten, daß der Einfluß der Titrationsgeschwindigkeit sehr groß sein würde. Trotzdem hat sich gezeigt, daß bei der schnellsten Reagenszugabe von 1.5 ml/min die Ergebnisse etwas schlechter waren als in den beiden anderen Fällen. Wahrscheinlich ist die Ursache hierfür ein technisches Problem. Das sehr große Reaktionsvolumen von 100 ml muß gleichmäßig durchmischt sein, damit an allen Stellen des Wärmefühlers gleiche Temperatur herrscht. Deshalb empfiehlt es sich, mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 1.0 ml/min zu arbeiten. Eine noch langsamere Arbeitsweise würde

die ohnehin schon lange Zeit, die eine Bestimmung erfordert, noch unnötig verlängern.

Schließlich verringerte ich die Konzentrationen der vorgelegten Säuren noch weiter, um die Grenzen des Verfahrens zu ermitteln. Dabei zeigte sich, daß sowohl 0.002n Lösungen als auch 0.0008n sich noch bestimmen ließen. Eine weitere Verdünnung lieferte allerdings kaum noch gute Ergebnisse.

Auffallend waren die Resultate, die bei der Titration des 4-Nitrophenols erzielt wurden. Sie lagen in allen Fällen um etwa 2 - 3 % höher als die der Mandelsäure oder Borsäure unter gleichen Bedingungen. Fehler bei der Herstellung der Lösungen können als mögliche Ursache ausgeschlossen werden. Es wurden verschiedene Lösungen verwendet, und eine zusätzliche Überprüfung mit potentiometrischer Endpunktanzeige ergab keine größeren Abweichungen. Da es sich bei 4-Nitrophenol um eine Substanz handelt, die normalerweise als Indikator verwendet wird, liegt diese nicht in reinster Qualität vor. So ist es möglich, daß sie Verunreinigungen enthält, die potentiometrisch nicht erfaßt werden, aber eine Wärmetönung hervorrufen und so thermometrisch indiziert werden.



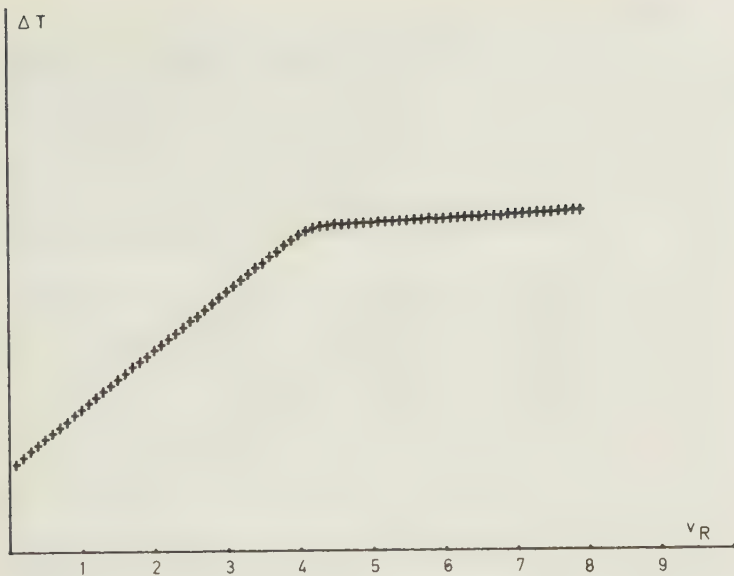


Abb. 45: Titrationskurve : 4-Nitrophenol

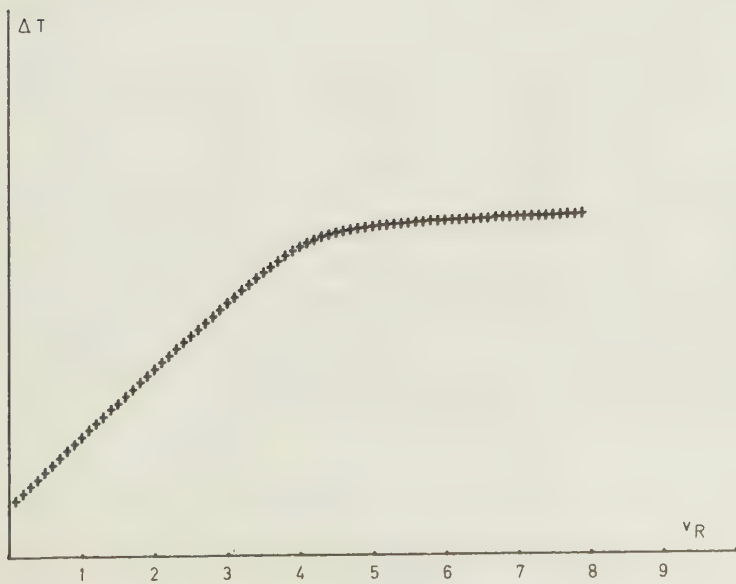


Abb. 46: Titrationskurve : Borsäure

9.2. Auswertung der Daten

Die bei den Titrationen erhaltenen Daten wurden nach folgenden Verfahren ausgewertet:

1. Geraden- und Polynomausgleich

Der Kurvenverlauf ließ eine Auswertung nach diesem Verfahren ohne weiteres zu. Die erzielten Ergebnisse waren gut.

2. Hyperbelverfahren in Kombination mit der Auswertung nach Meites

Die Kurven wurden als Hyperbeln über den gesamten Meßbereich approximiert und der Asymptotenschnittpunkt als Äquivalenzpunkt bestimmt. In zwei Nachiterationen wurden, vom ersten Endpunkt als Näherung ausgehend, neue Werte aus je neun bzw. elf Meßpunkten errechnet. Jeder dieser drei Endpunkte wurde als Näherung für das Verfahren nach Meites herangezogen. Es zeigt sich deutlich, daß dieses Verfahren trotz der bereits beschriebenen Optimierung sehr stark schwankende Werte liefert. Die Abhängigkeit vom Näherungswert kann nicht ganz ausgeschaltet werden. Die Standardabweichungen dieser Ergebnisse sind im allgemeinen größer als die des Hyperbelverfahrens.

3. Hyperbelauswertung mit Berechnung der ersten Näherung mittels Spline-Funktionen

Hier wurde die Kurve durch kubische Spline interpoliert und das Minimum der zweiten Ableitung als Näherungswert für die anschließende Hyperbelauswertung benutzt.

Es zeigte sich, daß die Ergebnisse in allen Fällen vergleichbar gut waren, wobei die nach Meites die stärksten Abweichungen und die stärkste Streuung aufwiesen. Die nach dem letzten Verfahren erzielten Resultate zeigten die geringsten Schwankungen. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es wurden für alle Verfahren dieselben Datensätze herangezogen. Der Mittelwert und die relativen Standardabweichungen wurden jeweils mit angegeben.

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOM AUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ: MANDELSÄURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.130	4.079	4.038
4.0	4.138	4.076	4.025
4.0	3.972	4.011	3.980
4.0	3.945	3.968	3.906
	4.046	4.034	3.987
	2.520	1.333	1.495

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOM AUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ: MANDELSÄURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.058	4.050	4.034
4.0	4.057	4.058	4.041
4.0	4.060	4.050	4.048
4.0	4.050	4.091	4.065
4.0	4.054	4.075	4.054
	4.056	4.065	4.048
	0.096	0.439	0.295

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOMAUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSAEURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	3.981	4.015	3.975
4.0	3.993	4.007	3.967
4.0	4.052	4.036	4.029
4.0	4.038	4.026	4.065
	4.016	4.021	4.009
	0.855	0.315	1.157

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOMAUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ:4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.230	4.237	4.217
4.0	4.296	4.203	4.249
4.0	4.112	4.119	4.077
4.0	4.110	4.132	4.070
	4.187	4.173	4.153
	2.193	1.355	2.240

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOM AUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.184	4.176	4.116
4.0	4.169	4.144	4.105
4.0	4.170	4.162	4.157
4.0	4.122	4.117	4.113
4.0	4.228	4.182	4.145
	4.175	4.156	4.127
	0.909	0.634	0.545

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOM AUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.288	4.284	4.255
4.0	4.148	4.157	4.091
4.0	4.142	4.159	4.113
4.0	4.160	4.166	4.140
	4.185	4.192	4.150
	1.659	1.474	1.758

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOMAUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.076	4.018	3.955
4.0	4.117	4.067	4.013
4.0	4.058	3.995	3.867
	4.084	4.027	3.945
	0.740	0.913	1.863

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 GERADEN-UND POLYNOMAUSGLEICH
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.120	3.991	3.888
4.0	4.153	4.059	4.028
4.0	4.096	4.023	4.039
4.0	4.083	4.019	3.951
	4.113	4.023	3.977
	0.748	0.694	1.781

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHER TITRATIONEN

GERADEN-UND POLYNOM-AUSGLEICH

BESCHRIEBENE SUBSTANZ: BORSÄURE

VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03

REAGENDSKONZENTRATION: 0.1

TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEOR.VE	GERADE	POLYNOM2	POLYNOM3
4.0	4.062	4.016	3.924
4.0	4.064	4.008	3.923
4.0	4.037	3.951	3.815
	4.054	3.992	3.887
	3.371	3.988	1.512

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSÄURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.081	4.129	4.013	4.134	4.015	4.134
4.0	4.085	4.152	4.021	4.111	4.044	4.111
4.0	3.893	4.026	3.979	4.014	3.991	4.014
4.0	3.866	4.001	3.933	4.001	3.946	4.001
	3.981	4.077	3.987	4.065	3.999	4.065
	2.964	1.830	1.005	1.655	1.036	1.655

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSÄURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.037	4.017	3.989	4.017	4.012	4.017
4.0	4.033	4.012	4.019	4.012	3.997	4.012
4.0	4.036	4.050	3.999	4.050	4.004	4.050
4.0	3.989	4.101	4.047	4.101	4.070	4.091
4.0	3.996	4.095	4.059	4.102	4.070	4.102
	4.018	4.055	4.023	4.056	4.031	4.054
	0.588	1.034	0.748	1.077	0.902	1.019

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSÄURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	3.930	4.045	3.940	4.045	3.963	4.049
4.0	3.928	4.050	3.970	4.037	3.973	4.037
4.0	4.049	4.083	4.027	4.083	4.037	4.092
4.0	4.017	4.036	4.041	4.036	4.024	4.092
	3.981	4.054	3.995	4.050	3.999	4.068
	1.544	0.506	1.191	0.548	0.918	0.706

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSÄURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 2.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.05
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	3.921	4.012	3.914	4.012	3.943	4.012
4.0	3.910	3.960	3.951	3.992	3.961	3.992
4.0	3.951	3.996	3.962	3.996	3.959	3.996
	3.927	3.989	3.942	4.000	3.954	4.000
	0.540	0.668	0.638	0.265	0.249	0.265

VORLAGEKOMZENTRATION: 8.00000E-04
 REAGENSKONZENTRATION: 0.02
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	3.878	3.857	3.895	3.857	3.886	3.857
4.0	3.900	3.935	3.918	3.935	3.950	3.934
4.0	3.912	3.899	3.890	3.899	3.925	3.899
	3.897	3.897	3.901	3.897	3.920	3.897
	0.443	1.002	0.383	1.002	0.823	0.989

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB. MIT MEITES
 BESTIMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.175	4.000	4.106	4.195	4.144	4.195
4.0	4.220	4.014	4.154	4.014	4.178	4.014
4.0	4.037	4.135	4.087	4.123	4.099	4.128
4.0	4.012	4.145	4.010	4.145	4.056	4.117
	4.111	4.014	4.092	4.121	4.119	4.114
	2.433	1.893	1.368	1.856	1.290	1.317

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB. MIT MEITES
 BESTIMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.123	4.107	4.091	4.107	4.134	4.107
4.0	4.098	4.206	4.080	4.206	4.068	4.206
4.0	4.100	4.162	4.081	4.162	4.108	4.162
4.0	4.082	4.195	4.113	4.195	4.111	4.195
4.0	4.197	3.980	4.158	3.980	4.174	3.980
4.0	4.260	4.560	3.901	4.189	4.170	3.974
	4.143	4.202	4.071	4.140	4.128	4.104
	1.693	4.617	2.164	2.077	0.981	2.540

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB. MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.260	4.685	4.227	3.990	4.203	3.990
4.0	4.079	4.122	4.096	4.122	4.132	4.122
4.0	4.074	4.157	4.134	4.157	4.148	4.157
4.0	4.102	4.216	4.122	4.216	4.180	3.956
	4.129	4.295	4.145	4.121	4.166	4.056
	2.140	6.121	1.377	2.322	0.765	2.420

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB. MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 2.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.05
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.069	4.160	4.075	4.160	4.082	4.160
4.0	4.061	4.273	4.044	4.227	4.082	4.273
4.0	4.073	4.196	4.061	4.196	4.091	4.196
	4.068	4.210	4.060	4.194	4.085	4.210
	0.150	1.371	0.382	0.799	0.127	1.371

VORLAGEKONZENTRATION: 8.00000E-04
 REAGENSKONZENTRATION: 0.02
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.097	4.103	4.109	4.103	4.074	4.103
4.0	4.088	4.128	4.039	4.077	4.074	4.128
4.0	4.077	4.025	3.979	4.038	4.013	4.038
	4.087	4.085	4.042	4.073	4.054	4.090
	0.245	1.315	1.610	0.803	0.869	1.136

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.240	4.083	4.283	4.632	3.921	4.042
4.0	4.092	4.035	4.103	4.035	4.065	4.035
4.0	4.002	4.053	4.196	3.940	3.970	4.053
	4.111	4.057	4.194	4.202	3.985	4.043
	2.923	0.598	2.146	8.927	1.837	0.224

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	HYPERBEL	MEITES	1.NACHIT.	MEITES	2.NACHIT.	MEITES
4.0	4.079	4.141	4.028	4.104	4.061	4.141
4.0	4.081	4.126	4.038	4.101	4.065	4.126
4.0	4.026	4.097	3.997	4.097	4.012	4.097
4.0	4.049	4.113	4.008	4.113	4.036	4.113
	4.059	4.119	4.018	4.104	4.044	4.119
	0.648	0.455	0.464	0.166	0.609	0.455

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 HYPERBEL UND KOMB.MIT MEITES
 BESTIMMTE SUBSTANZ;BORSAEURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.000000-03
 REAGENZKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONEN: 15

WERTUNG	WERTUNG	WERTUNG	1. TITR.	MEITES	2. TITR.	MEITES
4.0	4.014	4.027	3.851	4.006	3.895	4.006
4.0	4.054	4.087	4.036	4.052	4.029	4.052
4.0	3.999	4.053	3.968	4.053	3.896	4.010
	4.022	4.056	3.952	4.037	3.940	4.023
	0.707	0.742	2.368	0.665	1.956	0.633

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSAURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VOL	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.0	4.006	4.019
4.0	4.0	4.022	4.035
4.0	4.0	3.991	3.988
4.0	3.9	3.932	3.950
		3.988	3.998
		0.985	0.937

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSAURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VOL	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.0	4.004	4.014
4.0	4.0	4.013	4.022
4.0	4.0	4.017	4.025
4.0	4.1	4.068	4.077
4.0	4.1	4.064	4.069
		4.033	4.041
		0.752	0.724

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSAEURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.0	3.986	3.993
4.0	4.0	3.992	3.991
4.0	4.1	4.027	4.036
4.0	4.0	4.019	4.024
		4.006	4.011
		0.500	0.561

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:MANDELSAEURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 2.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.05
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.0	3.975	3.981
4.0	4.0	3.967	3.973
4.0	4.0	4.009	4.013
		3.984	3.989
		0.560	0.531

VORLAGEKONZENTRATION: 8.00000E-04
 REAGENSKONZENTRATION: 0.02
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	3.9	3.880	3.904
4.0	3.9	3.932	3.917
4.0	3.9	3.902	3.918
		3.905	3.913
		0.668	0.200

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.0	4.053	4.069
4.0	4.1	4.138	4.158
4.0	4.1	4.109	4.122
4.0	4.1	4.136	4.134
		4.109	4.121
		0.964	0.913

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.1	4.111	4.122
4.0	4.1	4.104	4.119
4.0	4.1	4.106	4.109
4.0	4.1	4.120	4.122
4.0	4.2	4.164	4.180
4.0	4.2	4.190	4.197
		4.133	4.142
		0.868	0.896

AUSWERTUNG THERMOELECTRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.2	4.199	4.210
4.0	4.2	4.159	4.154
4.0	4.2	4.159	4.161
4.0	4.2	4.179	4.171
		4.174	4.174
		0.459	0.599

AUSWERTUNG THERMOELECTRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ: 4-NITROPHENOL
 VORLAGEKONZENTRATION: 2.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.05
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.1	4.097	4.099
4.0	4.1	4.118	4.124
4.0	4.1	4.086	4.103
		4.100	4.109
		0.397	0.327

VORLAGEKONZENTRATION: 8.00000E-04
 REAGENSKONZENTRATION: 0.02
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.1	4.109	4.106
4.0	4.0	4.044	4.057
4.0	4.1	4.055	4.061
		4.069	4.075
		0.855	0.668

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 5

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.1	4.164	4.158
4.0	4.1	4.096	4.084
4.0	4.1	4.099	4.064
		4.120	4.102
		0.933	1.207

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ:BORSAEURE
 VORLAGEKOMZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 10

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	3.9	3.931	3.988
4.0	4.1	4.128	4.117
4.0	4.0	4.063	4.051
4.0	4.1	4.086	4.062
		4.052	4.055
		2.099	1.305

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZ: BORSAEURE
 VORLAGEKONZENTRATION: 4.00000E-03
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1
 TITRATIONSGESCHWINDIGKEIT: 15

THEORET.VE	NAEHERUNG	1.NACHITER.	2.NACHITER.
4.0	4.1	4.096	4.062
4.0	4.0	3.958	4.023
4.0	4.1	4.056	4.049
		4.037	4.045
		1.759	0.491

9.3. Simultantitrationen

Die bei der Neutralisation mit Mandelsäure einerseits und 4-Nitrophenol oder Borsäure andererseits hervorgerufenen Wärmestönungen unterscheiden sich in ihrer Größe so, daß Simultanbestimmungen möglich sind. Beide Reaktionen sind exotherm, d.h. die Kurven zeigen den für solche Bestimmungen typischen Verlauf. Solche Titrationen lassen sich mit Hilfe des Hyperbelverfahrens auswerten, wobei als Näherung für den Endpunkt jeweils das Minimum der durch Spline-Funktionen interpolierten Kurve eingesetzt wird. Die Gesamtkonzentration der zu bestimmenden Lösung betrug 0.004 Mol/l Säure, titriert wurde mit 0.1n NaOH. Außerdem wurden 0.002n Lösungen mit 0.05n NaOH bestimmt. Das Mischungsverhältnis der Säuren betrug 1:1, 5:1 oder 7:3 Teile.

Die folgenden Tabellen zeigen die erhaltenen Ergebnisse. Man erkennt, daß der erste Endpunkt in allen Fällen gut zu bestimmen ist. Der zweite Endpunkt liegt bei den Titrationen, die 4-Nitrophenol enthalten, wieder etwas zu hoch. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen. Da die Abweichungen vom theoretisch erwarteten Wert aber nicht größer sind als bei den Bestimmungen von 4-Nitrophenol allein, ist auch dieses Ergebnis als gut zu bezeichnen. Die Bestimmung von Borsäure neben Mandelsäure liefert ebenfalls gute Ergebnisse.

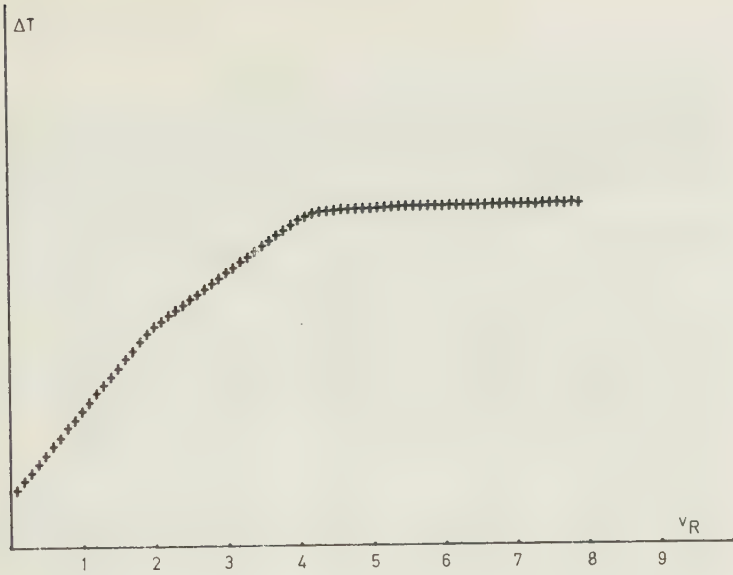


Abb. 47: Simultantitrationsskurve:
Mandelsäure neben 4-Nitrophenol

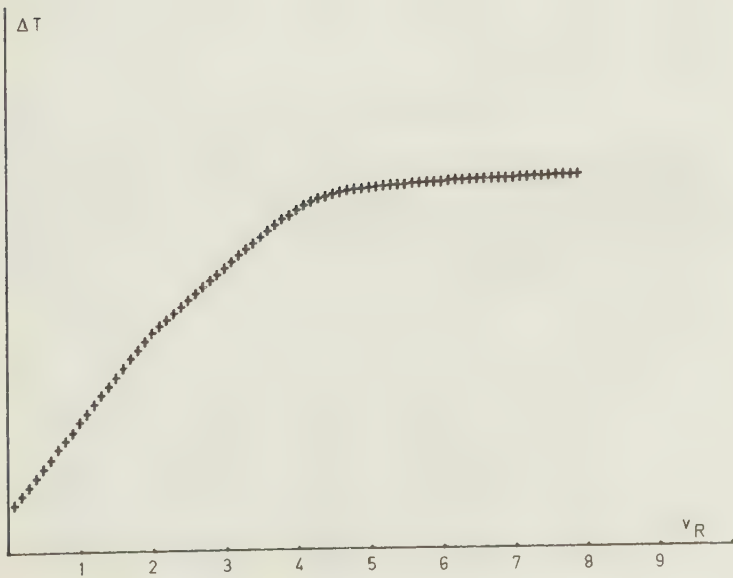


Abb. 48: Simultantitrationsskurve:
Mandelsäure neben Borsäure

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 SIMULTANTITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZEN:MANDELSAEURE NEBEN 4-NITROPHENOL
 REAGENSKONZENTRATION: 0.1

THEORET.VE		1.NACHITERATION		2.NACHITERATION	
2.0	4.0	1.951	4.185	1.951	4.139
2.0	4.0	2.017	4.252	2.017	4.187
2.0	4.0	1.952	4.232	1.960	4.139
2.0	4.0	1.978	4.260	1.964	4.182
2.0	4.0	2.115	4.109	2.115	4.110
2.0	4.0	2.052	4.097	2.052	4.097
1.2	4.0	1.221	4.107	1.221	4.095
1.2	4.0	1.211	4.096	1.211	4.088
1.2	4.0	1.257	4.067	1.257	3.992
1.2	4.0	1.193	4.156	1.179	4.115
1.2	4.0	1.260	4.150	1.260	4.108
2.8	4.0	2.768	4.246	2.768	4.137
2.8	4.0	2.809	4.120	2.809	4.104
2.8	4.0	2.764	4.073	2.788	4.077
2.8	4.0	2.757	4.025	2.757	4.026
2.8	4.0	2.747	4.049	2.747	4.098

AUSWERTUNG THERMOMETRISCHE TITRATIONEN
 SIMULTANTITRATIONEN
 NAEHERUNG UEBER SPLINE FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZEN:MANDELSAEURE NEBEN 4-NITROPHENOL
 REAGENSKONZENTRATION: 0.05

THEORET.VE		1.NACHITERATION		2.NACHITERATION	
2.0	4.0	1.924	4.082	1.937	4.061
2.0	4.0	1.998	4.075	1.998	4.038
1.2	4.0	1.203	4.093	1.190	4.045
1.2	4.0	1.196	4.120	1.196	4.058
2.8	4.0	2.771	4.125	2.762	4.097
2.8	4.0	2.737	4.161	2.737	4.131

AUSWERTUNG THERMOENTRISCHEP TITRATIONEN
 1. KURZ- UND LANGZEIT
 2. NÄHERUNG MIT DER "CUBIC" FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZEN: MANDELSÄURE, NEEBEL, BORSAURE
 REAGENZKONZENTRATION: 0.1

THERMONT.VOL.		1.NACHITERATION		2.NACHITERATION	
2.0	4.0	1.944	4.193	1.952	3.969
2.0	4.0	2.082	4.196	2.037	4.140
2.0	4.0	2.062	4.102	2.062	4.074
1.2	4.0	1.193	4.101	1.193	4.086
1.2	4.0	1.204	4.142	1.204	4.095
1.2	4.0	1.172	4.097	1.145	4.065
2.8	4.0	2.778	4.110	2.856	4.087
2.8	4.0	2.819	4.099	2.819	4.076
2.8	4.0	2.816	4.139	2.816	4.102

AUSWERTUNG THERMOENTRISCHEP TITRATIONEN
 1. KURZ- UND LANGZEIT
 2. NÄHERUNG MIT DER "CUBIC" FUNKTIONEN
 BESTIMMTE SUBSTANZEN: MANDELSÄURE, NEEBEL, BORSAURE
 REAGENZKONZENTRATION: 0.05

THERMONT.VOL.		1.NACHITERATION		2.NACHITERATION	
2.0	4.0	2.005	4.088	2.005	3.918
2.0	4.0	2.022	4.118	2.083	4.040
2.0	4.0	2.022	4.092	2.022	3.941

10. Fällungstitrationen

10.1. Bestimmung von Halogeniden mit Silbernitrat

Eines der wichtigsten Gebiete aus dem Bereich der Fällungstitrationen stellt die Bestimmung verschiedener Halogenide mit Silbernitrat dar. Die Anwendbarkeit der thermometrischen Indikation auf solche Analysen ist von verschiedenen Autoren untersucht worden [25, 26, 27, 28].

Dabei hat sich gezeigt, daß die Bestimmung einzelner Halogenide keine Probleme bereitet, daß dagegen aber bei Simultanfällungen Schwierigkeiten auftreten.

Tabelle 5:

	Löslichkeitsprodukt	Fällungswärme (kcal/Mol)
AgJ	$1.5 \cdot 10^{-16}$	26.85
AgBr	$7.7 \cdot 10^{-13}$	20.19
AgCl	$1.6 \cdot 10^{-10}$	15.65

In Tabelle 5 sind die Löslichkeitsprodukte sowie die Fällungswärmen der drei Silberhalogenide aufgeführt. Sie liegen so weit auseinander, daß man quantitativ aufeinander folgende Fällungen erwarten dürfte. Tatsächlich kommt es aber vor allem bei der Bestimmung von Bromid neben geringem Chloridanteil zu Mischfällungen, so daß der erste Äquivalenzpunkt zu hoch ausfällt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Silberchlorid mit Silberbromid feste Lösungen bilden kann, d.h. im Kristallgitter des Silberbromids kann Bromid durch Chlorid ersetzt werden, so daß es zu sogenannten Mischkristallen kommt [29].

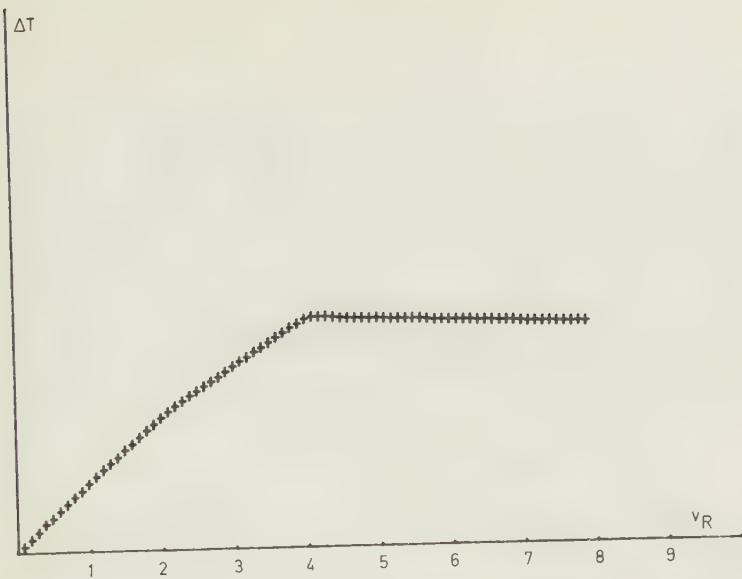


Abb. 49: Simultanfällung: NaCl neben KBr

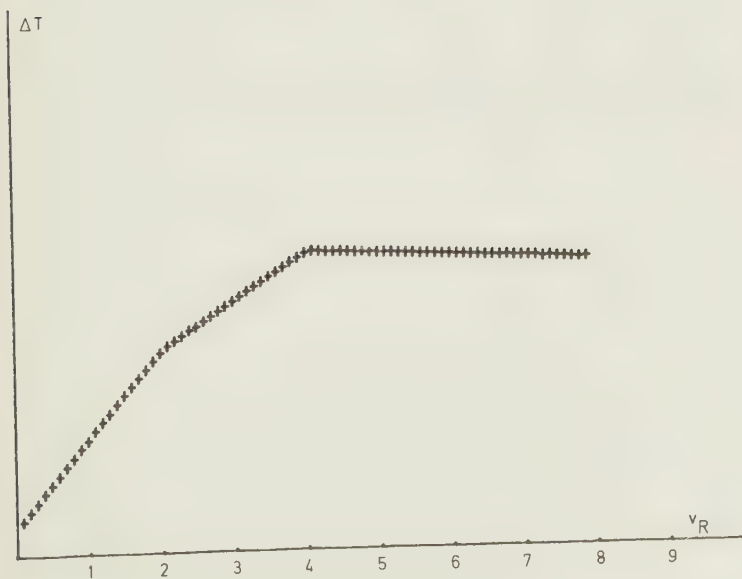


Abb. 50: Simultanfällung: NaCl neben KJ

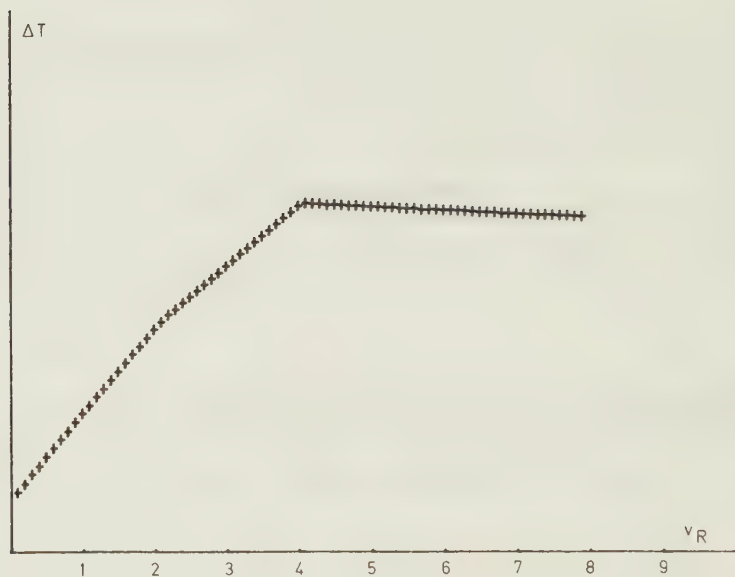


Abb. 51: Simultanfällung: KBr neben KJ

10.2. Auswertung

Es wurden die Halogenide sowohl einzeln als auch je zwei simultan in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat direkt bestimmt. Eingesetzt wurden Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid sowie Mischungen aus Natriumchlorid und Kaliumbromid, Natriumchlorid und Kaliumjodid und Kaliumbromid mit Kaliumjodid in je 0.004n Lösungen. Titriert wurde mit 0.1n Silbernitratlsg. Die Auswertung erfolgte zunächst mit Hilfe des Hyperbelverfahrens, wobei die Näherungswerte für die Äquivalenzpunkte über Spline-Funktionen bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 6: Bestimmung einzelner Halogenide

	theoret. VE	1. Nachiteration	2. Nachiteration
Cl	4.0	3.964	4.032
	4.0	4.028	3.997
Br	4.0	3.897	4.014
	4.0	3.923	3.935
J	4.0	3.916	4.080
	4.0	3.901	4.050

Tabelle 7: Simultanfällung

KBr neben NaCl mit 0.1n AgNO_3

theoret. VE1	theoret. VE2	1. Nachiteration		2. Nachiteration	
0.8	4.0	1.006	3.968	1.006	4.013
0.6	4.0	0.949	4.060	0.949	4.109
1.6	4.0	1.622	3.996	1.642	4.033
1.6	4.0	1.121	4.017	1.121	4.039
2.0	4.0	2.127	4.039	2.127	4.046
2.0	4.0	2.151	4.027	2.151	4.038
2.4	4.0	2.476	4.017	2.412	4.035
2.4	4.0	2.535	4.028	2.527	4.049
3.2	4.0	3.251	4.044	3.251	4.054
3.2	4.0	3.160	4.027	3.360	4.024

Tabelle 8: Simultanfällung

KJ neben NaCl mit 0.1n AgNO_3

theoret. VE_1	theoret. VE_2	1. Nachiteration		2. Nachiteration	
0.8	4.0	0.822	4.003	0.822	4.044
0.8	4.0	0.836	3.982	0.836	4.041
1.6	4.0	1.619	4.003	1.619	4.025
1.6	4.0	1.642	4.020	1.665	4.023
2.0	4.0	2.097	4.035	2.057	4.029
2.0	4.0	2.094	4.046	2.094	4.051
2.4	4.0	2.452	4.043	2.452	4.052
2.4	4.0	2.474	4.050	2.423	4.043
3.2	4.0	3.278	4.083	3.262	4.042
3.2	4.0	3.285	4.036	3.286	4.035

Tabelle 9: Simultanfällung

KJ neben KBr mit 0.1n AgNO₃

theoret. VE1	theoret. VE2	1. Nachiteration	2. Nachiteration
0.8	4.0	0.808	0.739
0.8	4.0	0.825	0.816
1.6	4.0	1.676	1.562
1.6	4.0	1.651	1.631
2.0	4.0	2.155	2.155
2.0	4.0	2.076	2.069
2.4	4.0	2.375	2.369
2.4	4.0	2.439	2.452
3.2	4.0	3.270	3.250
3.2	4.0	3.263	3.276
			4.019
			4.060
			4.080
			4.035
			4.066
			4.049
			4.049
			4.033
			4.012
			4.038

10.3. Indirekte Analyse

Erwartungsgemäß fiel bei der Bestimmung von Chlorid neben Bromid der erste Äquivalenzpunkt fast immer etwas zu hoch aus. Um diese Titrationskurven nun trotzdem auswerten zu können, wählte ich hier den Weg über eine indirekte Analyse, wobei ich die Wärmetönung als Meßgröße in die Auswertung mit einbezog. Dem Verfahren lag folgende Überlegung zugrunde:

Eine Analyse, die eine bestimmte Anzahl Äquivalente Chlorid und Bromid enthält, produziert bei der Titration mit Silbernitrat eine bestimmte Wärmetönung, die sich zusammensetzt aus den Reaktionswärmen des Bromids und des Chlorids mit dem Titrans. Durch Eichmessungen kann man feststellen, welche Wärmetönung durch dieselbe Anzahl Äquivalente reinen Bromids bzw. reinen Chlorids hervorgerufen wird.

Wenn nun x Äquivalente Chlorid eine Wärmetönung T_1 bewirken und andererseits x Äquivalente Bromid eine Wärmetönung T_2 , so gilt für die Wärmetönung T_4 des Gemisches:

$$T_4 = x \cdot T_1 + (1-x) \cdot T_2$$

Diese Gleichung nach x aufgelöst ergibt den Anteil des Chlorids im Gemisch:

$$x = \frac{T_4 - T_2}{T_1 - T_2}$$

d.h. im Gemisch sind $((T_4 - T_2)/(T_1 - T_2)) \cdot 100 \%$ Chlorid enthalten. Aus der Differenz zwischen dem gefundenen Chloridanteil und der Anzahl der gesamten Äquivalente Halogenid läßt sich dann der Gehalt an Bromid berechnen.

Die Ergebnisse, die nach dieser Methode erzielt werden konnten, sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10:

theoretisch		berechnet	
Bromid	Chlorid	Bromid	Chlorid
0.8	3.2	0.61	3.39
0.8	3.2	0.69	3.31
1.6	2.4	1.58	2.42
1.6	2.4	1.57	2.43
2.0	2.0	1.97	2.03
2.0	2.0	2.02	1.98
2.4	1.6	2.45	1.55
2.4	1.6	2.53	1.46
3.2	0.8	3.22	0.78
3.2	0.8	3.12	0.88

Es ist klar zu erkennen, daß die nach dieser Methode erzielten Ergebnisse deutlich besser sind, als die vorher nach einem anderen Verfahren bestimmten. Es lassen sich auf diese einfache Weise unter Berücksichtigung der Wärmetönung als Meßgröße auch derartig problematische Kurven auswerten. Allerdings gilt auch hier, wie bei allen Simultanauswertungen, die Einschränkung, daß die Anteile der zu bestimmenden Substanzen nicht zu stark voneinander abweichen dürfen. Ein Mischungsverhältnis von 1:4 dürfte etwa die Grenze dessen darstellen, was sich noch gut auswerten läßt.

Das Programm Polynomausgleich lieferte für die einfachen Bestimmungen von Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid exakte Ergebnisse (Tabelle 11).

Tabelle 11:

Best. Subst.	Gerade	Polynom 2. Grades	Polynom 3. Grades
NaCl	4.036	4.068	4.131
	4.083	4.097	4.152
KBr	4.006	4.035	4.024
	4.015	4.072	4.032
KJ	3.986	4.031	4.024
	3.994	4.047	4.000

10.4. Bestimmung von Fluorid mit Thoriumnitrat

Bekanntlich kann das Löslichkeitsprodukt schwerlöslicher Verbindungen durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln z.T. so verringert werden, daß eine direkte Fällungstitration möglich wird. Dies wird z.B. erfolgreich angewendet bei der Fällung von Sulfat mit Bariumchlorid. Bewährt hat sich ein Anteil von 70 % Isopropanol.

Fluoridionen bilden mit Thoriumnitrat einen schwerlöslichen Niederschlag. Diese Reaktion ist bisher titrimetrisch mit visueller Endpunktanzeige ausgenutzt worden, wobei 50 % Methanol zugesetzt wurde. Es wurde in gepufferter Lösung bei einem pH-Wert von 3.5 gearbeitet [30].

Bei Anwendung des thermometrischen Verfahrens auf diese Bestimmung mußte ich feststellen, daß die Ergebnisse sehr schlecht waren. Auch eine Erhöhung des Methanolanteils ergab keine Verbesserung. Der Äquivalenzpunkt wurde stets zu früh gefunden. Schließlich führte ich die Titration ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln durch. Die Wärmetönung der Reaktion war nun zwar geringer, trotzdem waren die Ergebnisse besser. Es mußte allerdings sehr langsam titriert werden. Die Auswertung erfolgte durch Berechnung eines Näherungswertes über Spline-Funktionen und anschließenden Nachiterationen durch Hyperbeln. Bei einer Titrationsgeschwindigkeit von 0.5 ml/Min erhielt ich folgende Ergebnisse:

Tabelle 14:

theoret. VE	1. Nachiteration	2. Nachiteration
4.0	3.874	3.915
4.0	3.891	3.929
4.0	3.902	3.937

Bereits bei doppelter Titrationsgeschwindigkeit wurden Abweichungen von 8 % gefunden.

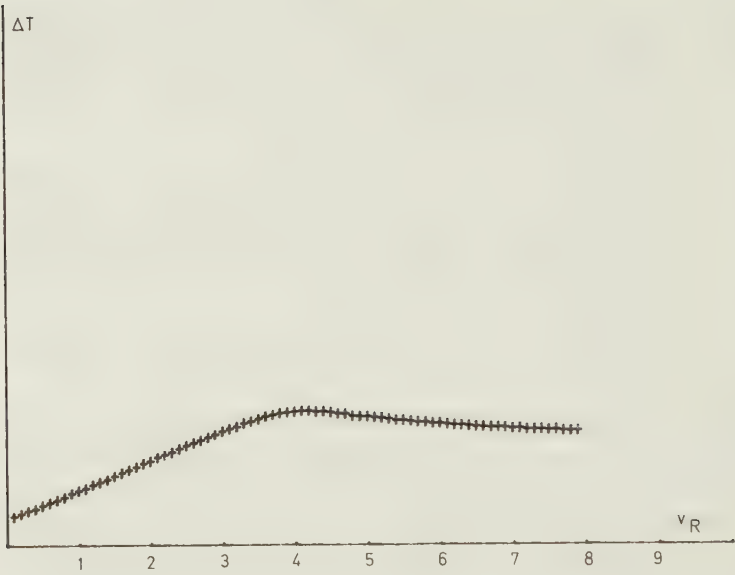


Abb. 52: Titrationskurve

11. Titrationen in organischen Lösungsmittelsystemen

Prinzipiell sollte man erwarten, daß die thermometrische Indikation besonders geeignet ist für den Einsatz in organischen Lösungsmitteln, da weder Dissoziationskonstanten noch die elektrische Leitfähigkeit und der Innenwiderstand von Elektroden, wie z.B. bei der Potentiometrie, eine Rolle spielen.

Ein entscheidender Vorteil der nichtwässrigen Medien gegenüber analogen wässrigen Systemen ist die geringe spezifische Wärme organischer Lösungsmittel. Eine Reaktion, die unter einer bestimmten Änderung der freien Energie abläuft, bewirkt in einem nichtwässrigen System eine größere Temperaturänderung als in einem wässrigen, denn:

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p \cdot M}$$

wobei C_p die spezifische Wärme des Mediums darstellt, M die Masse und ΔT die Temperaturänderung in Grad Celsius.

Je kleiner also die spezifische Wärme eines Systems ist, um so größer wird die Temperaturänderung ΔT bei gleicher Änderung der freien Energie.

Ein weiterer Vorteil in der Verwendung nichtwässriger Medien ist darin zu sehen, daß durch geeignete Wahl des Lösungsmittels Solvatationseffekte des entstehenden Produkts verringert werden können. Im Falle von Fällungsreaktionen kann das Löslichkeitsprodukt des Niederschlages durch Zusatz organischer Lösungsmittel verringert werden.

Dafür treten allerdings Schwierigkeiten auf, die bedingt sind durch die bei der Mischung und Verdünnung verschiedener Medien auftretenden Wärmeeffekte [31]. Das bedeutet für die Praxis, daß in keinem Fall unterschiedliche Lösungsmittel für Titrand und Titrator verwendet werden können, wie das bei anderen Indikationsverfahren allgemein üblich ist. Es mußten also Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische gefunden werden, in denen sowohl Titrand als auch Titrator löslich waren. Deshalb bleibt der Anwendungsbereich der thermometrischen Indikation auf diesem Gebiet der quantitativen Analytik doch sehr beschränkt.

11.1. Schwache Basen

Die Bestimmung schwacher Basen in wasserfreiem Eisessig unter Verwendung von Perchlorsäure in wasserfreiem Eisessig als Titrans ist bereits ausführlich untersucht und beschrieben worden [32]. Da hierbei keine Schwierigkeiten in der Auswertung zu erwarten waren, habe ich mich auf die Überprüfung anderer Systeme beschränkt.

Sowohl Trifluormethansulfonsäure als auch Trifluoressigsäure [33] schienen mir geeignet, schwache Basen zu bestimmen. Trifluormethansulfonsäure schied aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln einerseits wie auch wegen ihrer umständlichen und unangenehmen Handhabung andererseits für die weiteren Untersuchungen aus. Trifluoressigsäure konnte in 0,1n Konzentration sowohl in Benzol/Dioxan-Gemischen als auch in reinem Benzol gelöst werden. Reines Benzol war allerdings als Lösungsmittel für viele organische Basen ungeeignet, so daß ich die Titrationsen in einem Benzol/Dioxan-Gemisch durchführte, das 20 % Dioxan enthielt. Trotzdem konnten eine Reihe von Substanzen so nicht bestimmt werden, weil sie sich nicht lösten.

Die erhaltenen Titrationskurven waren zum Teil sehr stark gekrümmt, so daß eine Auswertung über Geraden- und Polynomausgleich nicht möglich war. Auch die Auswertung mittels Hyperbel lieferte beim ersten Ausgleich über alle Meßdaten teilweise kaum brauchbare Näherungswerte, so daß ich dazu überging, den ersten, näherungsweise Endpunkt über Spline-Funktionen und deren Ableitungen zu bestimmen. Ausgehend von diesem Näherungswert berechnete ich dann in zwei Nachiterationen den Äquivalenzpunkt als Asymptotenschnittpunkt einer Hyperbel, die einmal aus neun und einmal aus elf Meßpunkten ermittelt wurde. Tabelle 12 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

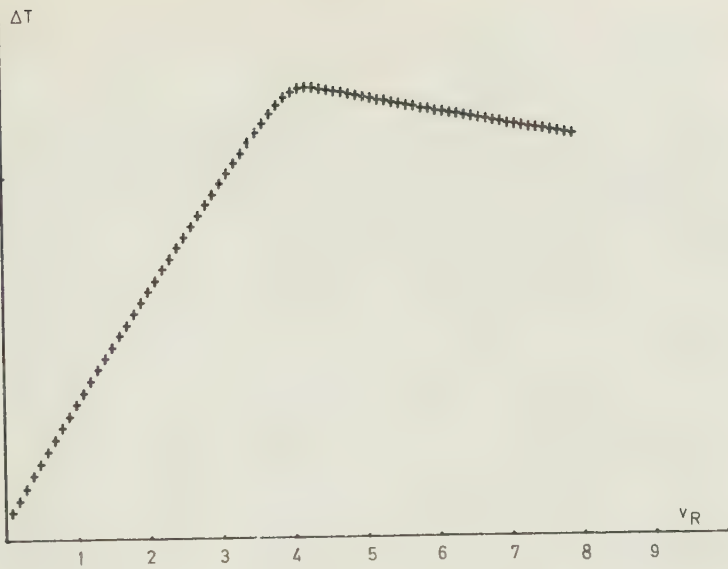


Abb. 53: Titrationskurve: Codein

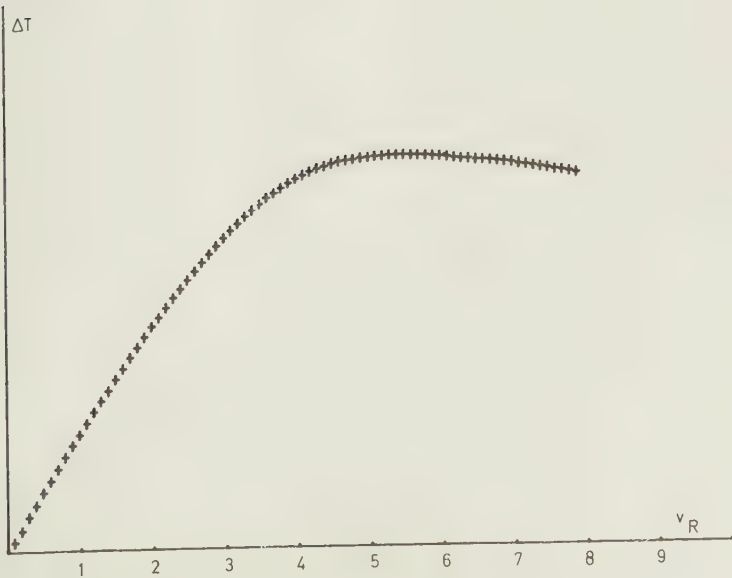


Abb. 54: Titrationskurve: Noscapin

Tabelle 12: Bestimmung schwacher Basen mit 0.1n Trifluor-
essigsäure

Substanz	theoret. VE	1.Nachiteration	2.Nachiteration
Ephedrin	4.0	3.958	3.953
	3.0	3.006	3.004
	3.0	3.018	3.018
Novocain	4.0	4.049	4.054
	3.0	3.080	3.080
	3.0	3.079	3.079
Periziazin	4.0	4.033	4.032
	4.0	4.061	4.058
	4.0	3.969	3.987
Codein	4.0	4.012	4.015
	4.0	4.002	3.984
	4.0	4.010	4.004
Detigon	4.0	3.985	3.993
	4.0	4.097	4.099
	4.0	4.010	4.008
Perphenazin	4.0	3.895	3.994
	4.0	3.953	4.023
	4.0	4.053	4.037
Noscapin	4.0	4.143	4.018
	4.0	4.069	4.026
	4.0	4.036	3.992

11.2. Schwache Säuren

Zur Bestimmung schwacher Säuren mit thermometrischer Indikation sind bereits verschiedene Systeme untersucht und beschrieben worden; so z.B. die Verwendung von Natriummethylat oder Tetrabutylammoniumhydroxid [34] oder auch von alkoholischen Lösungen von Laugen [35] als Titrans. Für meine Untersuchungen wählte ich Tetramethylammoniumhydroxid, das sowohl als 10 %ige wässrige Lösung wie auch in 0.1n Maßlösung in einem Gemisch aus Isopropanol/Methanol (4:1) im Handel ist.

Aus der 10 %igen wässrigen Lösung stellte ich durch Verdünnen mit n-Propanol eine 0.1n her, die noch etwa 9 % Wasser enthielt. Ein Vergleich dieser Lösung mit der fertig bezogenen 0.1 normalen errab keinen Vorteil des Lösungsmittelgemisches Isopropanol/Methanol gegenüber dem geringe Mengen Wasser enthaltenden n-Propanol. Die folgenden Titrationen wurden mit der selbst bereiteten Normallösung durchgeführt. Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse. Auch hier wurde der erste Näherungswert für den Äquivalenzpunkt, wie bei der Auswertung für schwache Basen beschrieben, über Spline-Funktionen bestimmt.

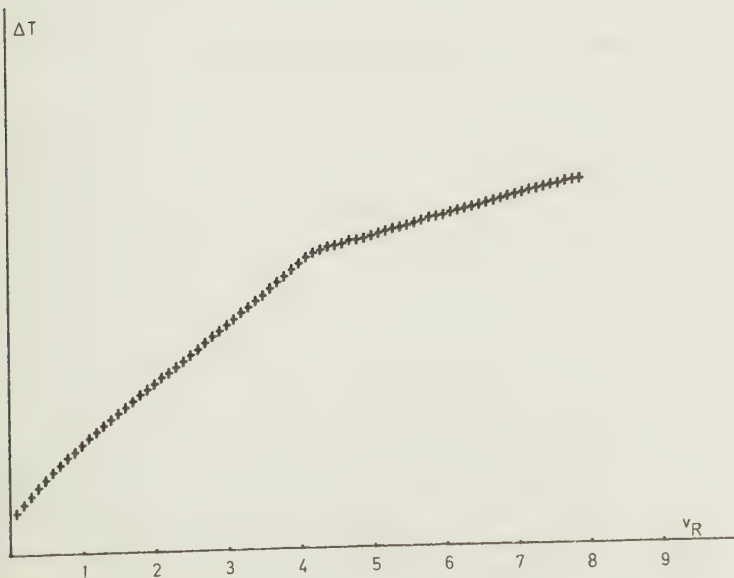


Abb. 55: Titrationskurve: Noctal

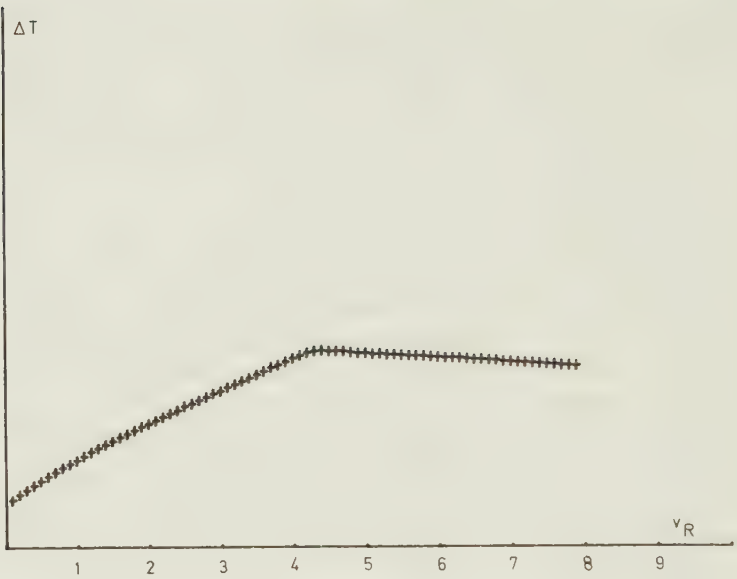


Abb. 56: Titrationskurve: Evipan

Tabelle 13: Bestimmung schwacher Säuren mit 0.1n Tetramethylammoniumhydroxid

Substanz	theoret.VE	1.Nachiteration	2.Nachiteration
Benzoesäure	4.0	4.078	4.085
	4.0	4.091	4.087
	4.0	4.069	4.076
4-Nitrophenol	4.0	4.075	4.079
	4.0	4.072	4.076
	4.0	4.090	4.083
Luminal	4.0	4.018	4.029
	4.0	4.059	4.062
	4.0	4.057	4.058
Noctal	4.0	4.025	4.036
	4.0	4.030	4.016
	4.0	3.959	3.992
Evipan	4.0	4.106	4.112
	4.0	4.139	4.110
	4.0	4.099	4.104

12. Komplexometrie

Komplexometrische Verfahren mit thermometrischer Endpunktindikation sind sowohl zur Erforschung von Reaktionen, die unter Komplexbildung ablaufen, als auch zur Bestimmung von Metallkationen angewendet worden.

Das am häufigsten benutzte Reagens für den letzteren Fall ist die Äthylendiamintetraessigsäure in Form ihrer verschiedenen Salze. Mit Metallkationen bildet sie lösliche und stabile Komplexe. Die allgemeine Theorie der Komplexbildung ist hinreichend untersucht und braucht hier nicht näher erläutert zu werden [36] .

Bei meinen Arbeiten habe ich mich auf die Bestimmung von Metallkationen beschränkt und dabei insbesondere die Bestimmung von Magnesium, Calcium sowie Gemischen von beiden untersucht.

Es existieren einige Arbeiten, in denen die Reaktionswärmen verschiedener Metallkationen mit ÄDTE bestimmt wurden [37, 38, 39] . In allen diesen Fällen wurde mit dem Tetranatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure gearbeitet. Dabei ergab sich interessanterweise, daß eine Reihe von Metallen endotherme Reaktionen zeigten, wie auch das Magnesium, während Calcium exotherm reagiert. So sollte man eigentlich erwarten, daß beide Metalle sich problemlos nebeneinander bestimmen lassen [40] . Bei meinen Untersuchungen mußte ich jedoch feststellen, daß die endotherme Reaktion der Komplexbildung des Magnesiums mit ÄDTE-Tetranatriumsalz nur eine vorgetäuscht endotherme Reaktion darstellt. Setzt man zur Bestimmung des Magnesiums das Dinatriumsalz der ÄDTE ein, so reagieren sowohl das Magnesium wie auch das Calcium exotherm, wobei die Wärmetönung aus der Reaktion mit Magnesium deutlich geringer ist als die des Calciums. Die folgenden Abbildungen veranschaulichen den Kurvenverlauf.

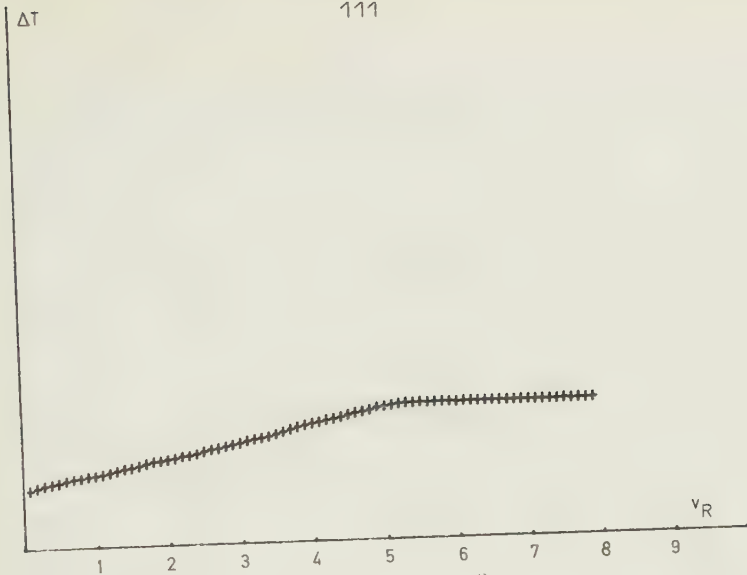


Abb. 57: Titrationskurve: Mg^{2+} mit $\text{ADTE} - 2 \text{ Na}$

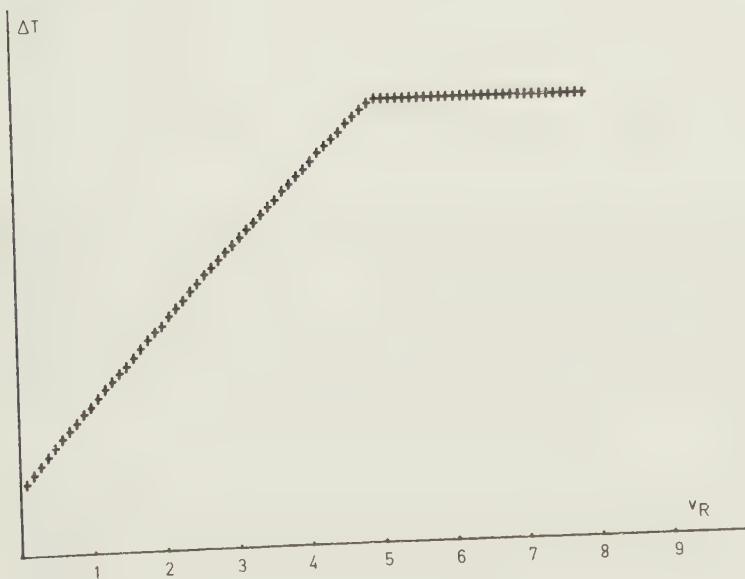


Abb. 58: Titrationskurve: Ca^{2+} mit $\text{ADTE} - 2 \text{ Na}$

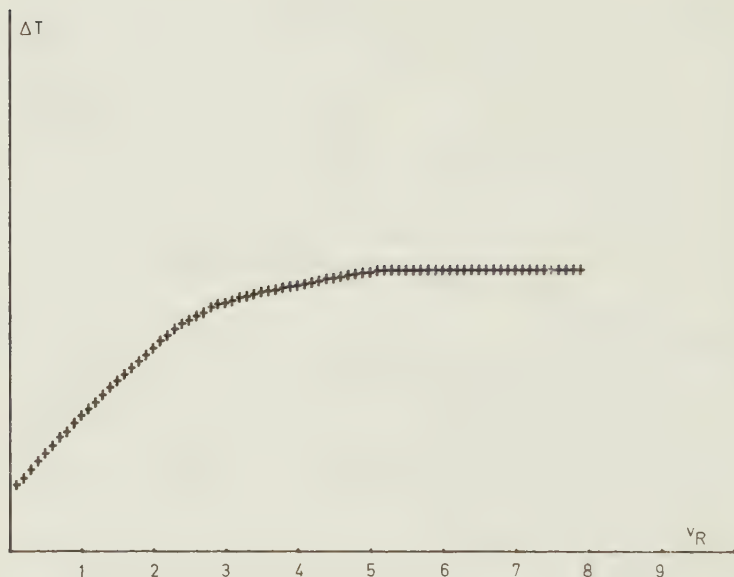


Abb. 59: Simultantitration: Ca^{2+} neben Mg^{2+}
mit ADTE - 2Na

Die Reaktion des Lösungsmittels (verdünnte Ammoniumpufferlösung) mit dem Titrans (ADTE-2Na) ist vernachlässigbar. Dagegen reagiert das Lösungsmittel mit dem Tetranatriumsalz deutlich endotherm. Die Reaktionswärme ist so groß, daß sie die geringe exotherme Reaktion des Magnesiums fast überdeckt. Die Abbildungen 60 - 62 zeigen, wie sich der Kurvenverlauf verändert.

Der Endpunkt der Magnesiumbestimmung ist optisch kaum zu erkennen und läßt sich auch rechnerisch nicht bestimmen. Calcium dagegen kann sowohl allein als auch neben Magnesium einwandfrei bestimmt werden. Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse, die man erhält, wenn man die Näherung zur Hyperbelauswertung aus

Spline-Funktionen bestimmt. In Tabelle 16 sind die Näherungen aus der Hyperbel über den gesamten Kurvenverlauf berechnet.

Tabelle 15:

	theoret. VE	1.Nachiteration	2.Nachiteration
Ca allein	4.0	3.949	3.949
	4.0	4.034	4.032
	4.0	4.035	4.036
Ca neben Mg	2.0	2.154	2.127
	2.0	1.996	2.004
	2.0	2.142	2.121
	2.0	2.067	2.035

Tabelle 16:

	theoret. VE	1.Nachiteration	2.Nachiteration
Ca allein	4.0	3.843	4.008
	4.0	3.960	4.028
	4.0	3.939	4.009
Ca neben Mg	2.0	2.162	2.161
	2.0	2.293	2.244
	2.0	2.152	2.141
	2.0	2.102	2.086

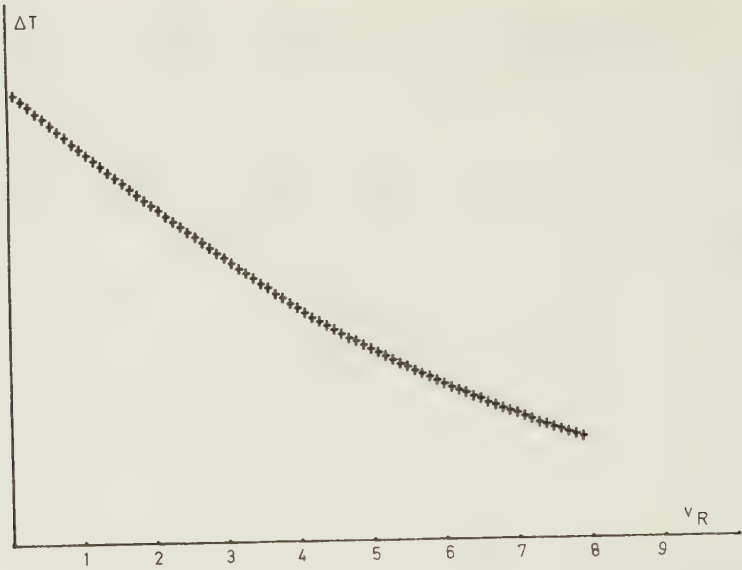


Abb. 60: Titrationskurve: Al^{3+} mit ADPE - 4 Na

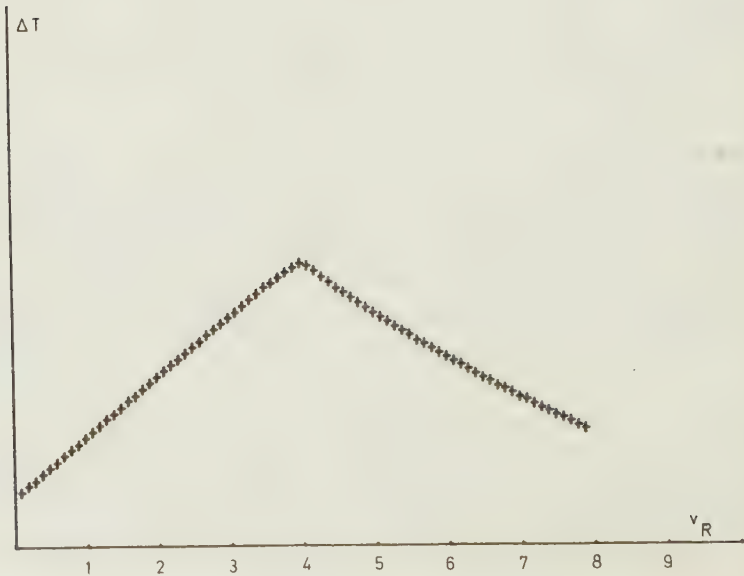


Abb. 61: Titrationskurve: Ca^{2+} mit ADPE - 4 Na

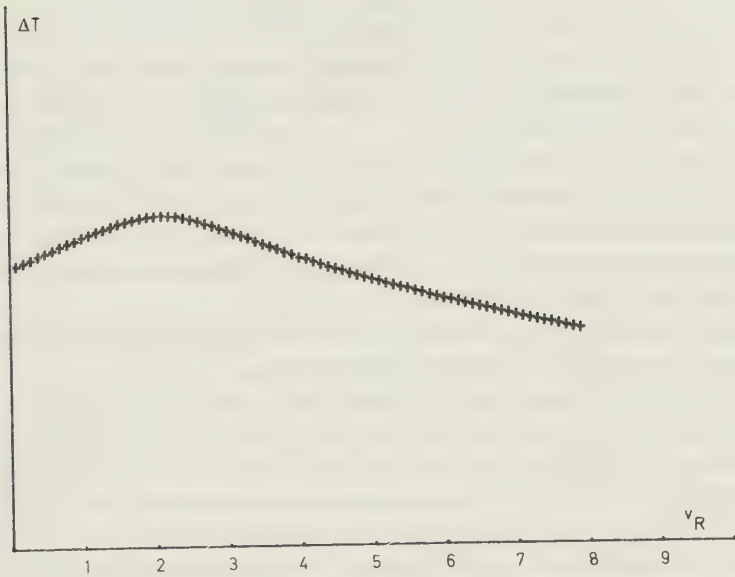


Abb. 62: Simultantitrationsskurve:
 Ca^{2+} neben Mg^{2+} mit ADTE - 4 Na

13. Diskussion der praktischen Ergebnisse

Die in den Kapiteln 9 bis 12 aufgeführten Versuche zeigen das breite Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten thermometrischer Titrationsen auf.

Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit, schwache Säuren, wie z.B. Borsäure, eindeutig auch neben starken Säuren bestimmen zu können. Hier erweist sich die thermometrische Endpunktindikation als den anderen elektroanalytischen Verfahren eindeutig überlegen.

Dagegen erfüllen die Ergebnisse auf einigen anderen Gebieten nicht die in sie gesetzten Erwartungen.

So lassen sich z.B. Redox-Titrationsen nur dann durchführen, wenn die Umsetzungen stöchiometrisch zu einer definierten Endstufe verlaufen. Aus diesem Grund können solche Reaktionen trotz der relativ großen umgesetzten Wärmemengen praktisch nur bei anorganischen Systemen durchgeführt werden.

Bei Bestimmungen in organischen Lösungsmittel-Systemen lassen die unterschiedlichen Löslichkeiten von Titrand und Titrator nur wenige Variationsmöglichkeiten an Lösungsmitteln zu, so daß dadurch Grenzen in der Anwendung gesetzt sind.

Die thermometrische Indikation zeigt demnach nur teilweise Vorteile gegenüber anderen Indikationsverfahren. Die praktische Anwendbarkeit wird deshalb auch bei Verwendung der hier beschriebenen verbesserten Auswertverfahren der Titrationskurven eingeschränkt bleiben.

14. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Verfahren vorgestellt, die zur Auswertung thermometrischer Titrationsen herangezogen werden können. Dabei ergab sich hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit folgendes:

Das Verfahren Geraden- und Polynomausgleich sowie das nach Meites und McCullough können bei einfachen Titrationskurven eingesetzt werden, wenn sie einen scharfen Knick am Endpunkt zeigen. Die Genauigkeit der nach Meites erzielten Ergebnisse ist abhängig von der Genauigkeit des eingesetzten Näherungswertes. Die Hyperbelauswertung ist universell anwendbar. Sie kann auch zur Auswertung gekrümmter Kurven herangezogen werden. Ihr entscheidender Vorteil gegenüber den beiden ersten Verfahren liegt in der Auswahl der Meßpunkte. Es kann hier mit wenigen Daten aus dem Bereich des Äquivalenzpunktes gerechnet werden. Diese Tatsache beinhaltet auch die Möglichkeit, Simultantitrationen auszuwerten. Die nötigen Näherungswerte zur Bestimmung der Endpunkte werden aus der durch Spline-Funktionen interpolierten Kurve als Minima der zweiten Ableitung bestimmt. Damit ist es gelungen, ein Verfahren zu entwickeln, das auf alle Typen von Titrationskurven anwendbar ist und die Kenntnis der Mathematik der Titrationskurve nicht voraussetzt.

Im zweiten Teil wurden die verschiedenen Auswerteverfahren anhand praktischer Daten angewandt und miteinander verglichen.

Dabei kann das Hyperbelverfahren in Kombination mit der Ermittlung des Näherungswertes aus Spline-Funktionen eindeutig als das beste bezeichnet werden. Allerdings kann es im Einzelfall durchaus sinnvoll sein, auf eins der anderen Verfahren zurückzugreifen. Durch den geringeren Rechenaufwand können gute Ergebnisse so z.T. schneller erzielt werden.

Literaturverzeichnis

1. J. Jordan, T.G. Alleman; Anal.Chem. 29, 9-13 (1957)
2. G.A. Vaughan; Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry
Van Nostrand Reinhold Company, London (1973)
3. A.N. Martin, J. Swarbrick, A. Ommarata; Physikalische
Pharmazie
Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stutt-
gart (1975)
4. P.W. Carr, R.M. Izatt; Critical Reviews in Analytical
Chemistry 2, Issue 4 (1972)
5. L.S. Bark, S.M. Bark; Thermometric Titrimetry
Pergamon Press, London (1969)
6. G. Kraft, J. Fischer; Indikation von Titrationen
de Gruyter, Berlin (1972)
7. J.H. Boulard; Bull.Soc.Chim.France, 408 (1936)
8. J.J. Lingane; Electroanalytical Chemistry
Interscience Publishers, New York (1953)
9. E. Grunwald; Anal.Chem. 28, 1112 (1956)
10. J. Mika; Z.anal.Chemie, 106, 248 (1936)
11. G.J. Patriarche, J.J. Lingane; Anal.Chim.Acta 49, 25-34
(1970)
12. D. Rosenthal, G.L. Jones, R. Megargle; Anal.Chim.Acta 53,
141-158 (1971)
13. Kleine Enzyklopädie 'Mathematik'; Verlag Harri Deutsch,
Frankfurt (1972)
14. B. Baule; Ausgleichs- und Näherungsrechnung
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1966)
15. R. Ludwig; Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung
Vieweg, Braunschweig (1969)
16. L. Neites, J.G. McCullough; Anal.Chim.Acta 76, 219-223
(1975)
17. A. Langer, D.P. Stevenson; Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 14, 770
(1942)
18. B. Baule; Analytische Geometrie
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1968)
19. S.T. Zenchelsky, P.R. Segatto; Anal.Chem. 29, 1856 (1957)
20. Weissinger; Höhere Mathematik I und II, Karlsruhe (1969)
21. H. Späth; Spline Algorithmen
R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
22. J. Jordan, W.H. Dumbaugh; Anal.Chem. 31, 212 (1959)
23. F.J. Müller, P.F. Thomason; Talanta 2, 109 (1959)
24. F. Pechar; Chem.Listy. 59, 1073 (1965)

25. G.J. Ewing, C.J. Mazac; *Anal.Chem.* 38, 1575 (1966)
26. J.R.N. Harries; *Proc.Soc.Anal.Chem.* 3, 19-20 (1966)
27. H.J.V. Tyrrell, A.E. Beezer; *Thermometric Titrimetry*
Chapman and Hall Ltd., London (1968)
28. P.T. Priestley; *Analyst* 88, 194-203 (1963)
29. F. Seel; *Grundlagen der Analytischen Chemie*
Verlag Chemie, Weinheim (1960)
30. G.O. Müller; *Praktikum der quantitativen Chemischen Ana-
lyse*
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1968)
31. F. Becker, N.G. Schmahl, H.D. Pflug; *Z.phys.Chem.* 39,
306 (1963)
32. H.J. Keily, D.N. Hume; *Anal.Chem.* 36, 543 (1964)
33. T.E. Mead; *J.Phys.Chem.* 66, 2149-2154 (1962)
34. E.J.N. Harries; *Talanta* 15, 1345-1352 (1968)
35. C.J. Quilty; *Anal.Chem.* 39, 666-668 (1967)
36. G. Schwarzenbach; *Die komplexometrische Titration*
Ferd. Enke Verlag, Stuttgart (1955)
37. P.T. Priestley, W.S. Sebborn, R.F.W. Selman; *Analyst* 90,
689 (1965)
38. R.G. Charles; *J..Amer.Chem.Soc.* 76, 5854 (1954)
39. F.F. Carini, A.E. Martell; *J.Amer.Chem.Soc.* 76, 2153 (1954)
40. P.T. Priestley, W.S. Sebborn, R.F.W. Selman; *Analyst* 88,
797 (1963)

Zeichenerklärung:

$m^{\circ}C$	Milligrad Celsius
v_E	Äquivalenzvolumen
v_R	Reagensvolumen
ΔT	Temperaturdifferenz
t	Zeit
$\bar{x}$	Mittelwert
S	relative Standardabweichung
$o.B.d.A.$	ohne Beschränkung der Allgemeinheit
$\ddot{A}Q$	Äquivalenzpunkt

Lebenslauf

- 16.3.1949 geboren in Quedlinburg/Harz, als 1. Kind des Ingenieurs Fritz Wissing und seiner Ehefrau Barbara geb. Blume
- seit 1950 wohnhaft in Hamburg
- 1955 - 1959 Besuch der Grundschule in Hamburg
- 1959 - 1964 Besuch des Elise-Averdieck-Gymnasiums in Hamburg-Barmbek
- 1964 - 1968 Besuch des Gymnasiums der Wichern-Schule in Hamburg-Horn
- März 1968 Reifeprüfung
- April 1968 -
1970 Praktikantenzeit in der Linden-Apotheke in Hamburg-Bergedorf
- März 1970 Pharmazeutische Vorprüfung in Hamburg
- April 1970 -
Sept. 1971 Studium der Pharmazie an der Freien Universität Berlin
- Okt. 1971 -
März 1973 Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg
- März 1973 Pharmazeutisches Staatsexamen
1. April 1973 -
30. Juni 1973 Beschäftigung als Apothekerin in der Einhorn-Apotheke in Marburg
- seit Aug. 1973 Arbeit an einer Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Siegfried Ebel
- 13.3. 1974 Vermählung mit dem Apotheker Klaus-Dieter Bremecker
- seit April 1974 wohnhaft in Marburg

Okt. 1974 - 1975	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps- Universität Marburg
Seit April 1975	Wissenschaftliche Angestellte an der Philipps- Universität Marburg

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren Professoren:

Böhme, Cherdron, Clauss, Dimroth, Ebel, Eger, Fenner, Frömmig, Fuchs, Haake, Hänsel, Hartke, Heitz, Hufner, Kating, Koch, Koransky, Krieglstein, Küster, Langhammer, Lenk, List, Möhrle, Müller, Nultsch, Otto, Reinert, Scheer, Schmidt, Schmitz, Seitz, Sperling, Unterhalt, Walcher, Wichtl, Wilking, Willuhn.

